



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

VINICIUS DO LAGO PIMENTEL

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA MEDIDAS ELÉTRICAS DE MATERIAIS E  
DISPOSITIVOS UTILIZANDO EMISSÃO POR CAMPO E POTENCIAL DE RETARDO

CAMPINAS

2018

VINICIUS DO LAGO PIMENTEL

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA MEDIDAS ELÉTRICAS DE MATERIAIS E  
DISPOSITIVOS UTILIZANDO EMISSÃO POR CAMPO E POTENCIAL DE RETARDO

*Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
Computação da Universidade Estadual  
de Campinas como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do título de  
MESTRE em Engenharia Elétrica, na  
área de Eletrônica, Microeletrônica e  
Optoeletrônica.*

*Orientador:* PROF. DR. MARCO ANTONIO ROBERT ALVES

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO  
VINICIUS DO LAGO PIMENTEL, E ORIENTADO PELO PROF. DR. MARCO ANTONIO ROBERT ALVES.

CAMPINAS

2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

**ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-1611-353>

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P649d Pimentel, Vinicius do Lago, 1973-  
Desenvolvimento de sistema para medidas elétricas de materiais e dispositivos utilizando emissão por campo e potencial de retardo / Vinicius do Lago Pimentel. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Marco Antonio Robert Alves.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Potencial de superfície. 2. Emissão de campo. 3. Tecnologia de vácuo. 4. Instrumentação científica. I. Alves, Marco Antonio Robert, 1964-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Development of system for electrical measures of materials and devices using field emission and retarding potential

**Palavras-chave em inglês:**

Surface potential

Field emission

Vacuum technology

Scientific instrumentation

**Área de concentração:** Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

**Titulação:** Mestre em Engenharia Elétrica

**Banca examinadora:**

Marco Antonio Robert Alves [Orientador]

Gilberto Medeiros Ribeiro

Edmundo da Silva Braga

**Data de defesa:** 23-08-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Elétrica

## **COMISSÃO JULGADORA – DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Candidato:** Vinicius do Lago Pimentel RA: 993305

**Data da Defesa:** 23 de Agosto de 2018

**Título da Dissertação:** "Desenvolvimento De Sistema Para Medidas Elétricas De Materiais E Dispositivos Utilizando Emissão Por Campo E Potencial De Retardo”.

Prof. Dr. MARCO ANTONIO ROBERT ALVES (Presidente, FEEC/UNICAMP)

Prof. Dr. GILBERTO MEDEIROS RIBEIRO (DCC/UFGM)

Prof. Dr. EDMUNDO DA SILVA BRAGA (FEEC/UNICAMP)

A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

**A minha Rosy, Pedro Cezar e meus pais Dr. Geraldo e Elodia.  
Perdão pelas recorrentes ausências.**

## AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento de grande parte experimental deste trabalho de dissertação, não teria sido possível sem a contribuição das seguintes pessoas que publicamente agradeço:

**Na Unicamp:** Prof. Marco Antonio pelas várias horas de conhecimentos, orientações, aconselhamentos, disciplinas ministradas e rumos deste trabalho. Aos professores da FEEC pelas disciplinas ministradas, Prof. Leandro Manera, Prof. Diniz, Prof. Braga, Dra. Raluka, Prof. Stanislav. As secretárias Jaqueline, Noêmia e Camila. Aos colegas de pós-graduação José L. Arrieta, Marcos Keiler. No IFGW Prof. Thiago Alegre, Prof. Varlei Rodrigues, Prof. Ettore Segreto, Dra. Ana A. B. Machado e na FATEC/SP Prof. Francisco Tadeu Degasperi.

**No CTI Renato Archer:** Aos amigos pelos longos e terríveis experimentos, conversas absolutamente improdutivas, com bom café, valeu cada segundo e faria tudo novamente: Dr. Mamoru, Ms. Wellington, Ms. Toshio, Ms. Maria Cecilia Bazetto pelo auxílio nas correções. Aos “tops” Jonnas e Igor pelas usinagens e fabricação de componentes no *estado-da-arte*. Demais colegas que contribuíram de alguma forma com este trabalho, Michele Odnicki, Viviane Hamanaka, Thebano Emilio, Victor Mammana, Alexandre Paulo, Pablo Angeles, Mauro Coimbra (e suas piadas horríveis), Angelo Benetti, Nilsa, Marcelo Oliveira. E aos Laboratórios Abertos, “COLAB” do CTI Renato Archer onde os experimentos científicos foram desenvolvidos e algumas explosões ainda acontecem, pelo bem da ciência.

**Colegas da UFMG:** Prof. Gilberto Medeiros-Ribeiro, Prof. Wagner Rodrigues Nunes, Prof. Rogério M. Paniago e demais colegas do ICex e Centro de Microscopia da UFMG.

**Colegas do CNPEM:** Prof. Ricardo Rodrigues, João Costa, Alexandre Costa, Fernanda Francisco, Osmar Bagnato, Reginaldo, Miltão, Gazetta, Robertinho, Gustavo, Rafael Seraphim, Raul Freitas, Ângelo Gobbi, Maria Helena, Tio Carlos Costa, Evandro e Ailton.

**Aos meus colegas do programa Internship junto a Universidade de Twente-Holanda:** Prof. Dorien, Jildert, Glenn, Tijmen, Gerben e Robin.

***“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser conhecida.”  
(Carl Sagan)***

## RESUMO

Esta dissertação descreve a construção de um sistema de medidas para caracterização não destrutiva de materiais utilizados em processos de microeletrônica.

Será abordado o desenvolvimento deste instrumento científico que utiliza a técnica de emissão por campo e potencial de retardo-*FERP* para medida da função trabalho  $\phi$  *work function* destes materiais.

Este instrumento opera no interior de câmaras de vácuo e por essa razão será realizada uma revisão sobre conceitos teóricos e informações técnicas relevantes para construção de sistemas de vácuo.

Serão descritas sucintamente outras etapas utilizadas para o desenvolvimento do sistema tais como fabricação de pontas, instrumentação de apoio e melhorias diversas executadas ao longo do processo de construção.

Foram preparadas amostras padrão de filmes finos de alumínio, bário, cálcio, ouro e platina para testar e validar o sistema *FERP* pois estes materiais possuem função trabalho conhecida e comprovada por outras técnicas. Os resultados das medidas do sistema *FERP* estão de acordo com os valores experimentais encontrados na literatura.

**Palavras-chave:** função trabalho, emissão por campo, vácuo, instrumentação.



## ABSTRACT

This dissertation describes the construction of a non-destructive measurement system for the characterization of materials used in microelectronic processes.

It will be approached the development of this scientific instrument that uses the technique by field emission and retarding potential-*FERP* to measure the  $\phi$  work function of these materials. This instrument operates inside vacuum chambers and for this reason a review will be carried out on theoretical concepts and technical information that are relevant for the construction of vacuum systems.

Other steps used for system development such as tip manufacturing, support instrumentation and various improvements carried out throughout the construction process will be briefly described.

Standard samples of aluminum, barium, calcium, gold and platinum thin films were prepared to test and validate the *FERP* system because these materials have a known and proven work function from several sources. The results of the measurements of the *FERP* system are in agreement with the experimental values found in the literature.

**Keywords:** work function, field emission, vacuum, instrumentation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Câmara de emissão por campo construída no CTI Renato Archer. ....	20
<b>Figura 2.1</b> – Representação da transição do $E_{\text{Fermi}}$ de um elétron para $E_{\text{Vácuo}}$ em um metal sob condições de vácuo. ....	22
<b>Figura 2.2</b> – Representação da transição do $E_{\text{Vácuo}}$ de um elétron para $E_{\text{Fermi}}$ em um metal sob condições de vácuo. ....	23
<b>Figura 2.3</b> – Efeitos da função trabalho. <b>Fonte:</b> Adaptado de (MELITZ, 2011). ....	24
<b>Figura 2.4</b> – Comparação entre emissão por campo, Schottky e termiônica. <b>Fonte:</b> (HAMANAKA, 2015). ....	25
<b>Figura 2.5</b> – Emissão por campo e potencial de retardo. <b>Fonte:</b> Adaptado de (HOLSCHER, 1966) e (HAMANAKA, 2015). ....	26
<b>Figura 2.6</b> – Curvas de transferência IV obtidas por <i>FERP</i> equivalente a função trabalho para aço, silício oxidado, alumínio, prata, cobre e ouro medidas a 77 K. <b>Fonte:</b> (SINGER, 1977)..	27
<b>Figura 2.7</b> – Experimento sobre “o poder” do vácuo de Otto von Gëricke conhecido como “Os hemisférios de Magdeburgo”. <b>Fonte:</b> (C. WALLACE, July 4th, 2013). ....	29
<b>Figura 2.8</b> – Variação da densidade molecular $\eta$ A) sob pressão atmosférica B) sob vácuo. <b>Fonte:</b> Adaptado de (GROENEVELD, 2016). ....	31
<b>Figura 2.9</b> – Dependência entre densidade molecular $\eta$ e a pressão em um sistema fechado. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ROTH, 1989). ....	31
<b>Figura 2.10</b> – Correlação entre livre caminho médio e a pressão. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ROTH, 1989) e (GAMA, 2002). ....	35
<b>Figura 2.11</b> – Correlação entre tempo de formação de monocamada e a pressão. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ROTH, 1989). ....	36
<b>Figura 3.1</b> – Detalhes da tecnologia KF, A) vista expandida, B) corte em perfil. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ANEMA, 2015) e (GROENEVELD, 2016). ....	37
<b>Figura 3.2</b> – Detalhes da tecnologia CF, A) vista expandida, B) Corte em perfil. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ANEMA, 2015) e (GROENEVELD, 2016). ....	38

<b>Figura 3.3</b> – Mosaico com <i>gaskets</i> , flanges, <i>o’rings</i> e abraçadeiras. ....	40
<b>Figura 3.4</b> – Quadro de tecnologias dos sistemas de bombeio e faixas de pressão de trabalho. ....	41
<b>Figura 3.5</b> – Sistema de bombeio a óleo. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ANEMA, 2015). ....	43
<b>Figura 3.6</b> – Sistema de bombeio a membrana. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ANEMA, 2015) e manual de operação Pfeiffer MVP015-02. ....	44
<b>Figura 3.7</b> – Curva de Vazão x Pressão para a bomba de membrana Pfeiffer MVP015-02. <b>Fonte:</b> Manual da Bomba Pfeiffer MVP015-02. ....	45
<b>Figura 3.8</b> – Bombas turbomoleculares. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ANEMA, 2015). ....	46
<b>Figura 3.9</b> – Curva de eficiência de vazão para bomba turbomolecular Hipace 10. <b>Fonte:</b> Manual do usuário do Hipace10, Pfeiffer Vacuum GmbH. ....	47
<b>Figura 3.10</b> – Faixas de operação de medidores de pressão para vácuo. <b>Fonte:</b> Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009). ....	48
<b>Figura 3.11</b> – Diagrama do interior de um medidor tipo Pirani. <b>Fonte:</b> Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009). ....	50
<b>Figura 3.12</b> – Diagrama do interior de um medidor tipo termopar. <b>Fonte:</b> Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009). ....	51
<b>Figura 3.13</b> – Diagrama do interior de um medidor tipo catodo frio. <b>Fonte:</b> Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009) e (ANEMA, 2015). ....	53
<b>Figura 3.14</b> – Diagrama do interior de um medidor tipo catodo quente. <b>Fonte:</b> Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009) e (ANEMA, 2015). ....	54
<b>Figura 3.15</b> – Analisador de gases residuais RGA 100. <b>Fonte:</b> Manual do usuário do RGA 100-300 (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009). ....	56
<b>Figura 3.16</b> – Quadrupolo utilizado em espectrômetros de massa RGA 100. <b>Fonte:</b> Manual do usuário do RGA100-300 (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009). ....	57
<b>Figura 3.17</b> – Dados extraídos com RGA100 das câmaras de vácuo. ....	59
<b>Figura 3.18</b> – RGA operando no modo <i>leaktest</i> para detecção de vazamentos “sintonizado” na massa do hélio. ....	60

<b>Figura 4.1</b> – Concepção de vácuo do sistema <i>FERP</i> montado em duas câmaras de vácuo. <b>Fonte:</b> (HAMANAKA, 2015).....	62
<b>Figura 4.2</b> – Reparos e fabricação de componentes para vácuo.....	63
<b>Figura 4.3</b> – Curva de bombeio de vácuo do sistema <i>FERP</i> . <b>Fonte:</b> (HAMANAKA, 2015). .	65
<b>Figura 4.4</b> – Linha de gases de trabalho, <i>manifold</i> de gases. ....	67
<b>Figura 4.5</b> – Espectro de massas obtido através de medidas realizadas pelo RGA (parte superior) e gráfico de pressões parciais de gases e vapores de interesse (parte inferior). ....	68
<b>Figura 4.6</b> – Visão geral do sistema para caracterização de filmes e emissores <i>FERP</i> .....	69
<b>Figura 4.7</b> – Concepção funcional do protótipo <i>FERP</i> . ....	70
<b>Figura 4.8</b> – Diagrama esquemático do sistema <i>FERP</i> final. <b>Fonte:</b> (HAMANAKA, 2016a). 71	
<b>Figura 4.9</b> – Visão em perspectiva do <i>probe FERP</i> e subpartes internas. ....	72
<b>Figura 4.10</b> – Novo conjunto de porta-amostras. ....	75
<b>Figura 4.11</b> – Comparação entre os sistemas de porta-amostras. ....	76
<b>Figura 4.12</b> – Diagrama esquemático do <i>electron beam</i> para tratamento térmico de pontas....	77
<b>Figura 4.13</b> – Visão do <i>electron beam</i> para tratamento térmico das pontas. ....	78
<b>Figura 4.14</b> – Ponta de tungstênio tratada termicamente por <i>electron beam</i> a vácuo. ....	78
<b>Figura 4.15</b> – Sistema de deposição EV400.....	79
<b>Figura 4.16</b> – Sistemas de deposição Glovebox da MBraum.....	80
<b>Figura 4.17</b> – Amostras utilizadas para validar o sistema. ....	81
<b>Figura 4.18</b> – Montagem com célula eletroquímica para corrosão das pontas de tungstênio. ..	82
<b>Figura 4.19</b> – Corrente aplicada para corrosão da ponta x tempo. <b>Fonte:</b> (HAMANAKA, 2016a). .....	82
<b>Figura 4.20</b> – Microscopias óptica e eletrônica para seleção de pontas emissoras de tungstênio. .....	83
<b>Figura 4.21</b> – Diagrama esquemático de instrumentos utilizados para realização das medidas no sistema <i>FERP</i> . ....	84
<b>Figura 4.22</b> – Conjunto amplificador/ <i>conversor IV</i> . ....	86

<b>Figura 4.23</b> – Diagrama elétrico do amplificador/ <i>conversor IV</i> .....	87
<b>Figura 4.24</b> – Diagrama elétrico da fonte regulada usada para aplicação de tensão na amostra. .....	87
<b>Figura 4.25</b> – Curva IV para as 5 amostras de alumínio. ....	90
<b>Figura 4.26</b> – Curva Log (I) x V para as 5 amostras de alumínio, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.....	90
<b>Figura 4.27</b> – Curva IV para as 3 amostras de bário. ....	91
<b>Figura 4.28</b> – Curva Log (I) x V para as 3 amostras de bário, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.....	91
<b>Figura 4.29</b> – Curva IV para as 3 amostras de cálcio. ....	92
<b>Figura 4.30</b> – Curva Log (I) x V para as 3 amostras de cálcio, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.....	92
<b>Figura 4.31</b> – Curva IV para as 5 amostras de ouro. ....	93
<b>Figura 4.32</b> – Curva Log (I) x V para as 5 amostras de ouro, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.....	93
<b>Figura 4.33</b> – Curva IV para as 4 amostras de platina.....	94
<b>Figura 4.34</b> – Curva Log (I) x V para as 4 amostras de platina, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.....	94
<b>Figura 5.1</b> – Média dos valores das curvas IV obtidas pelo <i>FERP</i> para as amostras de Al, Ba, Ca, Au e Pt. ....	96
<b>Figura 5.2</b> – Média dos valores das curvas Log (I) x V obtidas pelo <i>FERP</i> para as amostras de Al, Ba, Ca, Au e Pt. ....	96

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Correlação entre a escala Pascal utilizada no SI e as escalas Bar, Torr e Atmosférica. .....	30
<b>Tabela 2</b> – Divisão e denominações das faixas de pressão em tecnologia de vácuo. <b>Fonte:</b> (ROTH, 1989) e (GAMA, 2002). ....	32
<b>Tabela 3</b> – Materiais comerciais utilizados para fabricação de flanges (superior) e tubulação padrão laticínio (inferior). ....	39
<b>Tabela 4</b> – Faixas de operação e tipos de bombas de vácuo comuns encontrados comercialmente. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ROTH, 1989) e (Moutinho, Silva, & Cunha, 1980). ....	42
<b>Tabela 5</b> – Faixas de operação e tipos de medidores de pressão para vácuo encontrados comercialmente. <b>Fonte:</b> Adaptado de (ROTH, 1989) e (GAMA, 2002). ....	49
<b>Tabela 6</b> – Composição dos gases de interesse na atmosfera com pressões percentuais a 760 Torr e parciais em UHV. <b>Fonte:</b> (ROTH, 1989) e (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009). .....	55
<b>Tabela 7</b> – Composição de massas no RGA com o percentual de isótopos e assinatura gasosa. <b>Fonte:</b> Adaptado (ROTH, 1989) e (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009). ....	58
<b>Tabela 8</b> – Dados técnicos dos sistemas de bombeio utilizados no sistema <i>FERP</i> . ....	64
<b>Tabela 9</b> – Dados técnicos dos sistemas de medição de pressão utilizados no sistema <i>FERP</i> . ..	66
<b>Tabela 10</b> – Dados dos materiais e métodos para fabricação de amostras no sistema <i>FERP</i> . ....	80
<b>Tabela 11</b> – Quantidade de amostras medidas pelo sistema <i>FERP</i> . ....	89
<b>Tabela 12</b> – Comparação da função trabalho determinada por <i>FERP</i> e valores da literatura. <b>Fonte:</b> (HAMANAKA, 2016a). ....	97

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO .....	18
1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS .....	19
1.3 TRABALHOS DECORRENTES DA DISSERTAÇÃO .....	21
<b>2. REVISÃO CONCEITUAL.....</b>	<b>22</b>
2.1 FUNÇÃO TRABALHO .....	22
2.2 EMISSÃO POR CAMPO ELÉTRICO .....	24
2.3 EMISSÃO POR CAMPO E POTENCIAL DE RETARDO - <i>FERP</i> .....	25
2.4 CONCEITOS DE VÁCUO .....	28
<b>2.4.1 Histórico e princípios.....</b>	<b>28</b>
<b>2.4.2 Densidade molecular <math>\eta</math> (<i>molecular density</i>).....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.3 Livre caminho médio <math>\lambda_m</math> (<i>mean free path</i>).....</b>	<b>34</b>
<b>2.4.4 Tempo de formação de monocamada atômica T (<i>monolayer formation time</i>)..</b>	<b>35</b>
<b>3. TECNOLOGIA DE VÁCUO.....</b>	<b>37</b>
3.1 COMPONENTES DE VÁCUO .....	37
3.2 SISTEMAS DE BOMBEIO .....	41
<b>3.2.1 Sistemas primários de bombeio.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.2 Sistemas de bombeio para alto vácuo-HV .....</b>	<b>45</b>
3.3 MEDIDORES DE PRESSÃO PARA VÁCUO.....	47
<b>3.3.1 Medidores de pressão atmosférica até baixo-LV .....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.2 Medidores de pressão para alto vácuo-HV e ultra alto vácuo-UHV.....</b>	<b>52</b>
3.4 ANALISADOR DE GASES RESIDUAIS-RGA.....	54
<b>4. ATIVIDADES EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>61</b>
4.1 CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE VÁCUO .....	61
<b>4.1.1 Câmara secundária .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.2 Sistemas de bombeio de vácuo.....</b>	<b>64</b>

4.1.3 Medidores de pressão para vácuo .....	65
4.1.4 Entrada de gases de trabalho ( <i>manifold</i> de gases) .....	66
4.1.5 Câmara principal.....	67
4.1.6 Analisador de gases residuais (RGA).....	68
4.1.7 Versão final do sistema <i>FERP</i> .....	69
4.2 Sistema de caracterização elétrica de filmes finos ou emissores (Probe <i>FERP</i> ) .....	70
4.2.1 Aprimoramento no sistema “ <i>PROBE FERP</i> ” .....	74
4.2.1.1 Aprimoramento no padrão do conjunto porta-amstras.....	74
4.2.1.2 Sistema de tratamento térmico de pontas emissoras.....	76
4.3 FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS PARA VALIDAÇÃO DO SISTEMA .....	79
4.4 FABRICAÇÃO DE PONTAS EMISSORAS DE TUNGSTÊNIO .....	81
4.5 DESENVOLVIMENTO DE ELETRÔNICA PARA AS MEDIDAS ELÉTRICAS .....	84
4.6 MEDIDAS ELÉTRICAS DE FUNÇÃO TRABALHO .....	88
4.6.1 Método para realização das medidas das curvas IV nas amostras .....	88
4.6.2 Coleta de dados para validação do sistema <i>FERP</i> .....	89
5. ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	95
5.1 RESULTADOS DOS SISTEMAS DE VÁCUO .....	95
5.2 VALIDAÇÃO DO SISTEMA <i>FERP</i> .....	95
5.3 FABRICAÇÃO DE PONTAS EMISSORAS METÁLICAS EM TUNGSTÊNIO .....	97
5.4 FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS UTILIZADAS PARA VALIDAÇÃO DO SISTEMA .....	98
5.5 DESENVOLVIMENTO DO AMPLIFICADOR IVC DE ALTO GANHO E BAIXO RUÍDO .....	98
6. CONCLUSÕES.....	99
7. REFERÊNCIAS .....	101



<b>APÊNDICE I.....</b>	<b>104</b>
<b>APÊNDICE II .....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE III.....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE IV .....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>110</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Na indústria eletrônica é comum a deposição de diversos materiais e filmes finos para fabricação de componentes e dispositivos eletrônicos. Nestes processos de fabricação vários são os parâmetros a serem monitorados na deposição destes materiais tais como qualidade, pureza, taxa de deposição, espessura, densidade, resistividade, rugosidade, dentre outros. Além dos complexos sistemas de deposição, os equipamentos para caracterização fazem parte da infraestrutura comum nos laboratórios sendo de grande importância para garantir a qualidade de dispositivos eletrônicos.

Esta indústria segue o *roadmap* profetizado pela Lei de Moore (MOORE, 1965) que estabeleceu que o número de transistores deve dobrar nas pastilhas de silício a cada 18 meses, dobrando a capacidade de processamento de processadores digitais. Como consequência temos a redução da largura do canal da porta nos transistores de efeito de campo MOSFET's (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*), que vem norteando a indústria de semicondutores a uma evolução sem precedentes rumo ao aumento de capacidade de processamento, adensamento e redução nas dimensões destes dispositivos que em termos de escala partiu de centena de micrômetros nos anos 70, para dezenas de nanômetros disponíveis nos processadores comerciais atuais, entrando na era da nanoeletrônica.

Em escalas nanométricas as propriedades físicas dos materiais se comportam de forma adversa ao senso comum, por exemplo, isolantes elétricos perdem esta propriedade comportando-se como condutores sendo necessário combiná-los, ou mesmo substituí-los por outros materiais com propriedades mais isolantes. Um exemplo clássico foi a substituição do dióxido de silício como isolante de porta em MOSFET's por materiais com propriedades isolantes ou constante dielétrica mais alta, são os chamados materiais de alto  $K$  (*high K materials*) tais como óxidos de háfnio, lantânio, dentre outros compostos (G. A. FIORENTINI, 2008). A alteração do metal de porta passou de um único material para composições diversas que é denominada “Engenharia de função trabalho de metal de porta” (ZHENG, 2002). Outras características aprimoradas foram o contínuo aumento nas frequências de relógio (*clock*) dos microprocessadores, atualmente operando na casa dos  $10^9$ Hz e a redução das tensões de alimentação de 5,0 V utilizados na lógica TTL (*Transistor-Transistor-Logic*) nos anos 70 para 1,3 V utilizados hoje nos processadores comerciais.

As alterações decorrentes das evoluções nos dispositivos MOS tendem a aumentar a tensão de limiar  $V_T$  (*Threshold Voltage*) que vão na contramão da redução das tensões de alimentação dos processadores. O desafio de manter estes dispositivos em operação com redução da tensão de alimentação, elevação de  $V_T$ , aumento de *clock* e redução nas dimensões do dispositivo e da porta, torna a engenharia de função trabalho um gargalo tecnológico na indústria de microprocessadores, alavancando toda indústria de semicondutores e impactando em outras áreas tais como células fotovoltaicas, dispositivos ópticos, LEDs, OLEDs, transistores de filmes finos TFT's (*Thin Films Transistors*) (HYOUNGSIK KIM, 2002) dentre outras.

## 1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

No CTI Renato Archer são realizadas pesquisas voltadas para fabricação de dispositivos ópticos OLEDs, displays, memórias resistivas, sensores, células fotovoltaicas dentre outros. Por esta razão é conveniente dispor de um sistema prático para medida direta da função trabalho visando à caracterização de materiais tais como substratos, filmes finos e mesmo dispositivos utilizados rotineiramente em laboratório.

Embora existam métodos conhecidos para determinação da função trabalho, tais como microscopia por tunelamento de elétrons (G.BINNIG, 1982), foto-emissão de raios-x e medidas de capacitância-tensão (CV) (GOLD, 1960), não está disponível um equipamento no laboratório que realize esta caracterização de forma direta em dispositivos ou mesmo materiais. No caso do método CV amplamente utilizado em laboratórios de processos de microeletrônica (STAUFFER, LEE, 2002) é necessário a fabricação de dispositivos eletrônicos chamados capacitores MOS para realização de testes padrão e posterior extração do valor da função trabalho. Este método demanda tempo na produção dos dispositivos além de introduzir outras variáveis como problemas decorrentes da própria fabricação ou contato elétrico das micropontas metálicas utilizadas durante a realização das medidas nestes capacitores.

Outro exemplo são os filmes de materiais nanoestruturados utilizados como emissores de elétrons para aplicações em dispositivos eletrônicos e que necessitam de caracterização. Estes filmes utilizam, por exemplo, o fenômeno da emissão de campo (R.H. GOOD, 1956) em suas aplicações. Para caracterização elétrica destes emissores foi construído um equipamento (PAULO, 2011) que pode ser visto na Figura 1.1. Este equipamento é

denominado: Câmara para Caracterização de filmes por Emissão por Campo-FE (*Field Emission*).



**Figura 1.1** – Câmara de emissão por campo construída no CTI Renato Archer.

Este equipamento foi verificado para conhecer o princípio de operação e posteriormente aprimorado visando melhorar suas condições de funcionamento e características de medida. As melhorias implementadas no sistema foram:

- i* – redução na pressão base, inicialmente da ordem de  $3,0\text{E}^{-04}$  Torr reduzindo para  $5,0\text{E}^{-07}$  Torr;
- ii* – adição de um sistema de plasma utilizando o gás nitrogênio para limpeza de amostras e para tratamento térmico de pontas metálicas;
- iii* – desenvolvimento de um porta-amostras padrão compatível com sistemas comerciais;
- iv* – revisão nas conexões elétricas e do circuito de medidas, visando reduzir o ruído elétrico observado nos resultados;
- v* – aumento da segurança quanto a acidentes com alta tensão durante a operação do equipamento.

O sistema *Field Emission* não será o objeto de estudo neste trabalho, suas diversas limitações e problemas motivaram a construção de outro sistema de vácuo servindo de base conceitual e prática para construção de um equipamento que naturalmente evoluiu para o

sistema de medida da função trabalho utilizando a técnica de emissão por campo e potencial de retardo, ou simplesmente *FERP*.

O objetivo desta dissertação de mestrado é descrever o desenvolvimento e a construção do instrumento *FERP*, um aparato científico empregado para caracterização elétrica de materiais e dispositivos eletrônicos pela medida direta da função trabalho.

### 1.3 TRABALHOS DECORRENTES DA DISSERTAÇÃO

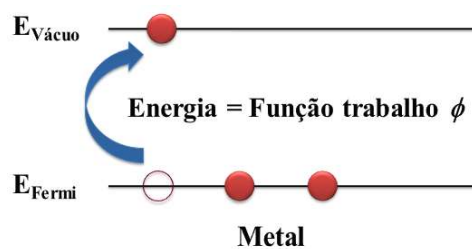
Durante o desenvolvimento do sistema para medidas elétricas de materiais e dispositivos utilizando emissão por campo e potencial de retardo, foram divulgados trabalhos na forma de pôsteres, apresentações orais, artigos de congresso e publicações indexadas que se encontram no Apêndice I ao final desta dissertação.

## 2. REVISÃO CONCEITUAL

A construção do sistema *FERP* demanda o domínio de conceitos teóricos e experimentais que abrangem função trabalho, emissão de elétrons por campo elétrico, emissão de elétrons por campo elétrico e potencial de retardo, tecnologia de vácuo, medidas elétricas de pequenos sinais, fabricação de amostras padrão por deposição de filmes finos, fabricação de pontas metálicas com raio de curvatura da ordem de nanômetros, plasma em ambiente de vácuo dentre outros, descritos neste trabalho.

### 2.1 FUNÇÃO TRABALHO

A função trabalho  $\phi$  é uma característica intrínseca de cada material que mostra a energia mínima deste para ceder elétrons. Por definição, a função trabalho representa a diferença de potencial, ou energia fornecida externamente para que um elétron mude do nível de Fermi ( $E_{Fermi}$ ) para o nível de vácuo ( $E_{Vácuo}$ ), considerando a temperatura de 0 K e sob condições de vácuo (KITTEL, 2006). No caso dos metais que possuem o nível de Fermi em sua superfície, a função trabalho representa o potencial externo aplicado para se retirar um elétron do nível de sua superfície para o nível de vácuo. A Figura 2.1 representa esta transição de energia de um elétron presente em um metal.



**Figura 2.1** – Representação da transição do  $E_{Fermi}$  de um elétron para  $E_{Vácuo}$  em um metal sob condições de vácuo.

Em termos matemáticos a função trabalho é representada pela Equação 1.

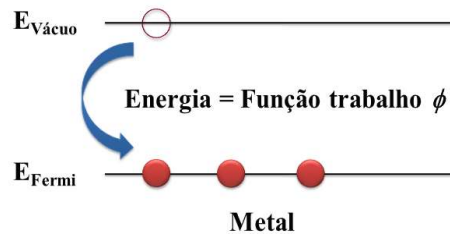
$$\phi = E_{Vácuo} - E_{Fermi} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde:  $\phi$  – valor da função trabalho

$E_{\text{Vácuo}}$  – energia no nível de vácuo;

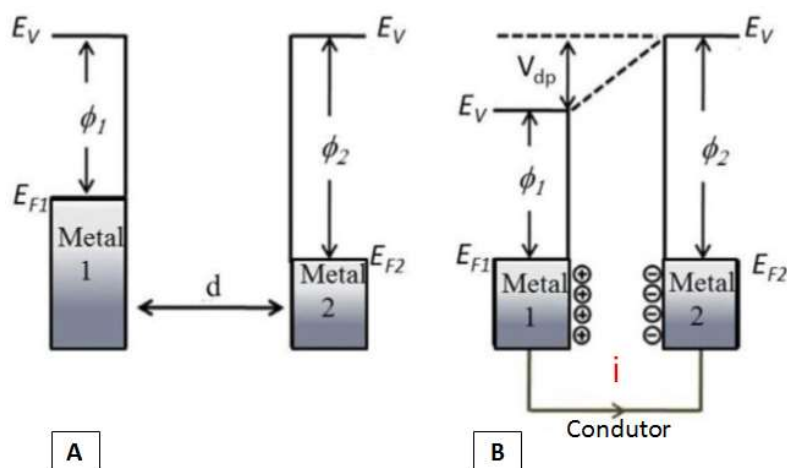
$E_{\text{Fermi}}$  – energia do nível de Fermi.

Embora existam várias considerações e aproximações a serem feitas, o fenômeno de transição de elétrons do nível de vácuo  $E_{\text{Vácuo}}$ , para o nível de Fermi  $E_{\text{Fermi}}$  em um metal, pode ser realizado com aplicação de um potencial no metal equivalente à função trabalho  $\phi$  deste metal (HOLSCHER, 1966) e (BADGLEY, 1931), como visto na Figura 2.2.



**Figura 2.2** – Representação da transição do  $E_{\text{Vácuo}}$  de um elétron para  $E_{\text{Fermi}}$  em um metal sob condições de vácuo.

O conhecimento da função trabalho  $\phi$  dos materiais é de interesse tecnológico pois quando estes são utilizados em conjunto nos processos de microeletrônica, pode ocorrer a influência entre as funções trabalho destes materiais, afetando diretamente o correto funcionamento dos dispositivos eletrônicos. Como exemplificado na Figura 2.3 em A) são mostrados dois metais distintos, eletricamente neutros, separados por uma distância  $d$ , cada qual com sua função trabalho  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , e em B) ao unir estes dois metais é criada uma barreira de potencial  $V_{dp}$  devido a diferença de função trabalho entre estes materiais. Ao conectar com um condutor elétrico estes metais, surgirá um fluxo de carga (corrente  $i$ ) que tenta equilibrar a diferença de potencial  $V_{dp}$  decorrente da diferença entre  $\phi_1$  e  $\phi_2$ .



**Figura 2.3** – Efeitos da função trabalho. **Fonte:** Adaptado de (MELITZ, 2011).

## 2.2 EMISSÃO POR CAMPO ELÉTRICO

A emissão por campo-FE (*field emission*) é um aspecto crucial do sistema *FERP* pois é deste modo que são obtidos os elétrons utilizados nas medidas elétricas das quais se extraem o valor de tensão equivalente ao da função trabalho dos materiais sob análise.

Os elétrons obtidos por FE são obtidos por fonte fria, isto é, sem aquecimento e sob condições de vácuo. Este fenômeno foi primeiramente estudado por (FOWLER e NORDHEIM, 1928), representado pelo modelo simplificado da Equação 2, conhecida como equação de Fowler-Nordheim que relaciona a densidade de corrente de emissão, intensidade do campo elétrico e a função trabalho do material emissor.

$$J = 1,54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\phi} \exp \left[ -6,83 \times 10^9 \frac{\phi^{3/2}}{F} \right] \quad \text{(Equação 2)}$$

onde:  $J$  – densidade de corrente de emissão;

$F$  – intensidade do campo elétrico;

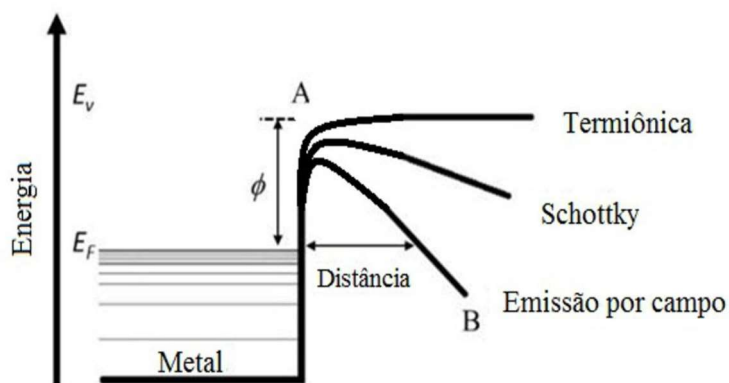
$\phi$  – função trabalho do material emissor;

Este modelo simplificado necessita considerações quando se utilizam emissores como pontas metálicas nanométricas (MELMED, 1991). Para que ocorram as emissões, estas



pontas deverão ser submetidas a campos elétricos intensos da ordem de  $10E^{+07}$  a  $10E^{+08}$  V/cm (R.H. GOOD, 1956). Nesta condição o campo elétrico distorce a barreira de potencial na superfície do metal tornando-a finita a ponto dos elétrons tunelarem diretamente do nível de Fermi ( $E_{Fermi}$ ) para o nível de vácuo ( $E_{Vácuo}$ ).

A emissão por campo, fonte de elétrons fria e com baixa energia de emissão é utilizada quando há restrições a fontes de elétrons de maior energia tais como a emissão termiônica (puramente térmica) ou a Schottky (térmica + campo elétrico). O diagrama de nível de energia da Figura 2.4 compara essas 3 formas de emissão. Em A) a barreira intransponível para os elétrons, B) barreira distorcida pelo campo elétrico tornando a distância finita o bastante para que ocorra o tunelamento. De acordo com a figura infere-se que a energia dos elétrons extraídos por emissão por campo é menor que as outras duas fontes.

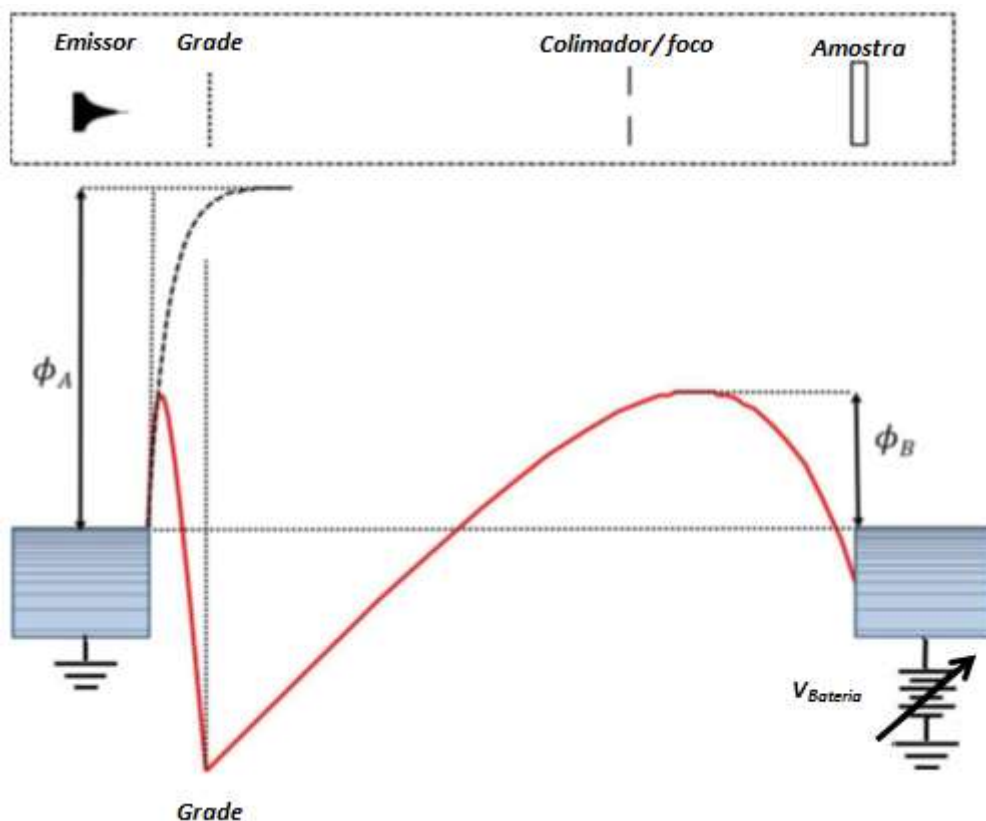


**Figura 2.4** – Comparação entre emissão por campo, Schottky e termiônica. **Fonte:** (HAMANAKA, 2015).

### 2.3 EMISSÃO POR CAMPO E POTENCIAL DE RETARDO - *FERP*

O conceito sobre a utilização de elétrons frios, ou de baixa energia, para medida da função trabalho foi proposto e demonstrado por (BADGLEY, 1931) e posteriormente implementado por (HOLSCHER, 1966) e (R. W. STRAYER, 1973) em um aparato semelhante ao descrito nesta dissertação, em que uma ponta metálica é utilizada como fonte emissora de elétrons e o mesmo potencial de emissão é responsável para retardo da velocidade destes elétrons.

O conceito básico deste sistema *FERP* é visto na Figura 2.5 onde são exibidos na parte superior os componentes básicos: ponta emissora, grade, colimador/foco e amostra, montados em ambiente de vácuo e na parte inferior, o diagrama de energia alinhado a estes componentes.



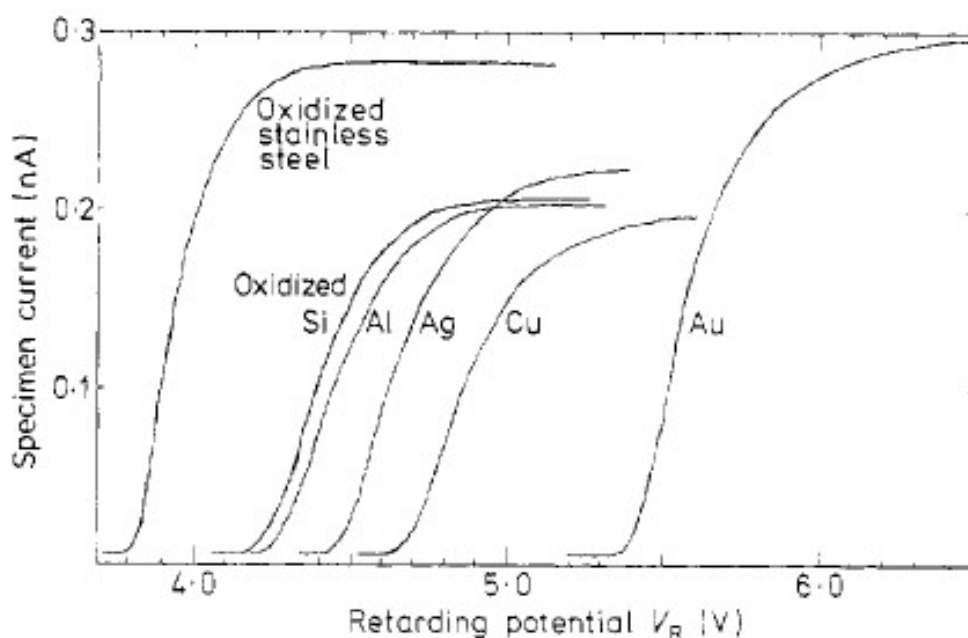
**Figura 2.5** – Emissão por campo e potencial de retardo. **Fonte:** Adaptado de (HOLSCHER, 1966) e (HAMANAKA, 2015).

O princípio de funcionamento do *FERP* é dividido em dois sistemas distintos e independentes, o da emissão de elétrons por campo (com potencial de retardo) e o sistema de medida de função trabalho da amostra.

Os elétrons são emitidos a partir de uma ponta metálica (função trabalho  $\phi_A$ ) devido ao intenso potencial positivo aplicado a grade, conforme estes elétrons se aproximam da grade, são acelerados aumentando sua energia cinética. Grande parte dos elétrons colidem com a grade gerando uma corrente de emissão e uma reduzida parte passa pela malha da grade mantendo a trajetória em direção a amostra. Porém o intenso campo elétrico aplicado à grade continua

exercendo atração a estes elétrons, retardando sua velocidade e convertendo a energia cinética em energia potencial (teorema da conservação de energia). O ajuste correto do potencial aplicado à grade é crítico para a emissão, aceleração e desaceleração destes elétrons. Uma vez desacelerados, os elétrons passam por um colimador e são focalizados por meio de um ímã em forma de anel formando uma “nuvem” no vácuo, em uma região próxima da amostra. Estes elétrons não possuem energia suficiente para penetrar na superfície da amostra devido a barreira de potencial  $\phi_B$ .

A amostra está conectada eletricamente a uma fonte variável  $V_{\text{bateria}}$  com potencial positivo. Com esta fonte  $\phi_B$  é neutralizado atraindo elétrons da nuvem para a superfície da amostra formando um fluxo de corrente. Ou seja, se  $V_{\text{bateria}} \geq \phi_B$  surgirá uma corrente da nuvem de elétrons para amostra, podendo assim gerar uma curva de transferência  $I \times V$  onde,  $I$  representa a corrente pela amostra e  $V$  a tensão  $V_{\text{bateria}}$  aplicada à amostra. Portanto a curva de transferência  $IV$  é utilizada para extrair a informação equivalente ao valor da função trabalho da amostra. A Figura 2.6 mostra exemplos de curvas de transferência  $IV$  da função trabalho para as amostras metálicas.



**Figura 2.6** – Curvas de transferência  $IV$  obtidas por *FERP* equivalente a função trabalho para aço, silício oxidado, alumínio, prata, cobre e ouro medidas a 77 K. **Fonte:** (SINGER, 1977).

Para correta operação do sistema *FERP*, são importantes alguns cuidados com o potencial aplicado à grade que deve ficar entre um nível mínimo, para que ocorra a emissão de elétrons por tunelamento e um máximo, para que estes elétrons não recebam energia cinética a ponto de colidir diretamente na superfície da amostra independente de  $V_{\text{bateria}}$  ou  $\phi_B$ . Outro aspecto é o compromisso entre as distâncias e potencial entre ponta, grade, colimador e amostra para que ocorra a aceleração/retardo destes elétrons e demais fenômenos físicos envolvidos em todo sistema. O correto dimensionamento das tensões e distâncias são críticos para a ocorrência dos fenômenos físicos envolvidos no sistema *FERP*.

## 2.4 CONCEITOS DE VÁCUO

Na revisão teórica realizada anteriormente é recorrente o aparecimento do termo vácuo, um importante aspecto e base do aparato experimental descrito nessa dissertação.

Ao realizar experimentos em câmaras de vácuo minimiza-se a influência de agentes e contaminantes que possam comprometer os resultados previstos e inviabilizar a operação dos aparatos científicos. A presença de gases, moléculas de água e outros contaminantes adsorvidos na superfície da amostra também interferem na correta medida do valor da função trabalho (PAULO, 2011) por sistemas de medidas como o *FERP*.

Portanto são duas as razões pelas quais a operação do sistema de caracterização pela técnica *FERP* é realizado em ambiente de vácuo: *i* – a correta operação do sistema de emissão de elétrons e coleta destes pelo sistema IV conectado a amostra; *ii* – a minimização de moléculas e gases contaminantes adsorvidos na amostra que alteram a correta medida da função trabalho.

Alguns termos utilizados na tecnologia e ciência de vácuo que farão parte do capítulo a seguir estão definidos no Anexo I.

### 2.4.1 Histórico e princípios

O termo vácuo é oriundo do grego *vacuum* originou-se na filosofia grega onde foi imaginado o conceito de um vazio que segundo Aristóteles, a natureza possuiria um horror a este *vacuum* preenchendo imediatamente todo e qualquer espaço deixado vazio. Nas eras do bronze e ferro o vácuo foi utilizado em foles para aumentar a temperatura dos fornos em fundições primitivas do oriente e para retirar água nas minas de Roma e Egito antigos.

Na renascença, questões envolvendo medidas de pressão passaram a ser estudadas por Galileu e Torricelli (DEGASPERI, 2002). Em 1643 Torricelli inventou o barômetro para medida da pressão atmosférica utilizando um tubo de vidro fechado contendo mercúrio líquido. Em 1654 Otto von Gêricke (cientista alemão do século XVI) inventou uma primitiva e eficiente bomba de sucção a vácuo. Na demonstração de 1656, conhecida como “Os hemisférios de Magdeburgo” foram utilizadas duas semiesferas ocas separadas por um selo de couro embebido em óleo e a bomba de sucção. Diante de uma multidão na cidade alemã de Magdeburgo, Gêricke tentou separar os hemisférios sob vácuo utilizando 16 cavalos. A separação não ocorreu como recria a Figura 2.7.



**Figura 2.7** – Experimento sobre “o poder” do vácuo de Otto von Gêricke conhecido como “Os hemisférios de Magdeburgo”. **Fonte:** (C. WALLACE, July 4th, 2013).

Uma definição coloquial de vácuo se refere a medida de qualquer pressão que esteja abaixo da pressão atmosférica, isto é, menor que 760 mmHg medida ao nível do mar.

É oportuno abordar as escalas e unidades utilizadas para medida de pressão na tecnologia de vácuo, o sistema internacional (SI) adota o Pascal (Pa) que equivale a  $1\text{N/m}^2$ , que é a estabelecida como padrão mundial. Também são utilizadas as escalas em Bar, Torr, mBar e em alguns casos atmosférica (atm). A Tabela 1 demonstra uma correlação entre as unidades Pascal, Bar, Torr e Atmosfera e a conversão entre elas.

**Tabela 1** – Correlação entre a escala Pascal utilizada no SI e as escalas Bar, Torr e Atmosférica.

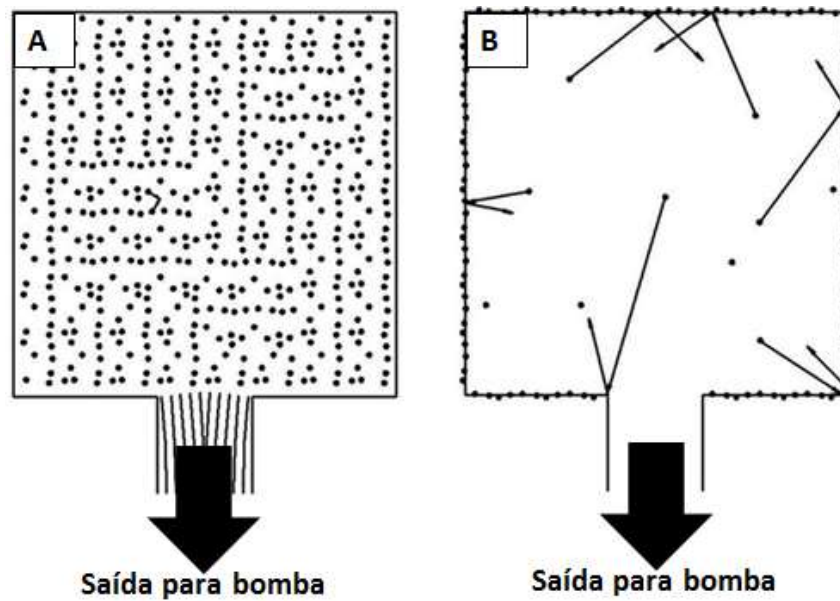
	<b>Pascal</b>	<b>Bar</b>	<b>Torr</b>	<b>Atmosférica</b>
<b>Pascal</b>	<b>1,0</b>	1,0E <sup>-05</sup>	7,5E <sup>-03</sup>	1,0E <sup>-05</sup>
<b>Bar</b>	1,0E <sup>+05</sup>	<b>1,0</b>	750,1	1,0
<b>Torr</b>	133,3	1,3E <sup>-03</sup>	<b>1,0</b>	1,3E <sup>-03</sup>
<b>Atmosférica</b>	1,0E <sup>+05</sup>	1,0	760,0	<b>1,0</b>

Neste trabalho será utilizada a unidade em Torr, padrão nos equipamentos de medida e sistemas de bombeio presentes no experimento e demais equipamentos de laboratório.

Serão abordados a seguir alguns parâmetros relevantes para qualificar e quantificar um sistema de vácuo.

#### 2.4.2 Densidade molecular $\eta$ (*molecular density*)

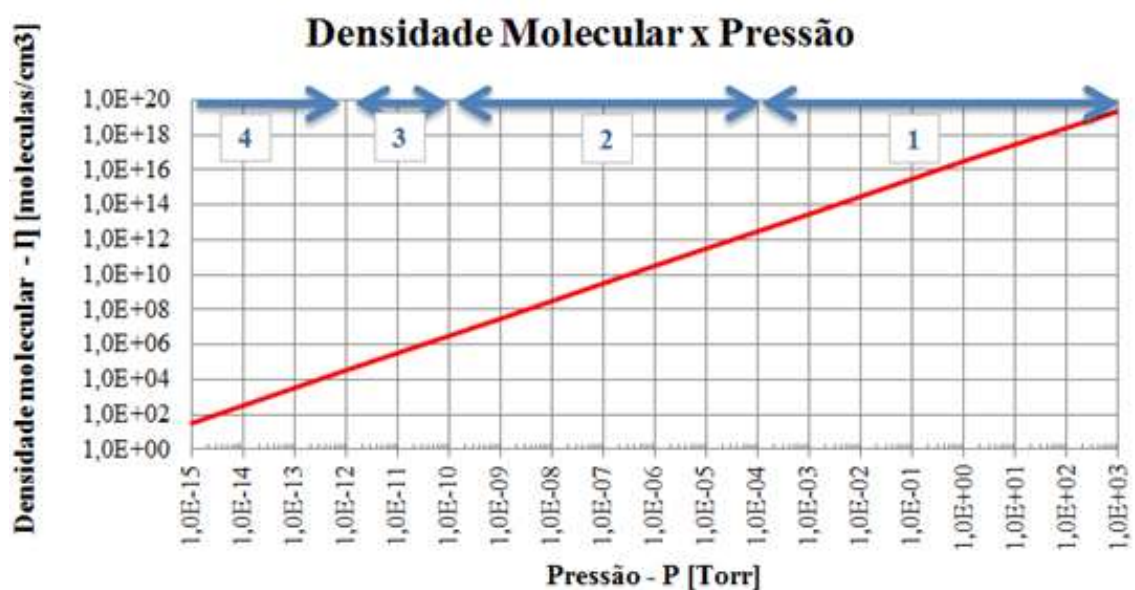
Uma outra maneira para definir que um sistema esteja sob condições de vácuo é referindo-se à densidade das moléculas em condições normais de temperatura. A densidade molecular  $\eta$  (*molecular density*) representa a média do número de moléculas dos gases presentes neste sistema por unidade de volume. Portanto para um sistema fechado sob temperatura de 25°C a 760 Torr, espera-se encontrar aproximadamente  $\eta=10^{14}$  [moléculas/cm<sup>3</sup>]. Ainda sob estas condições a maior parte das moléculas encontram-se dispersas e flutuando no interior da câmara que conforme a redução da pressão, serão bombeadas para fora do sistema permanecendo as moléculas aderidas por fenômenos de adsorção e dessorção nas paredes internas do sistema, a Figura 2.8 ilustra estes processos.



**Figura 2.8** – Variação da densidade molecular  $\eta$  A) sob pressão atmosférica B) sob vácuo.

**Fonte:** Adaptado de (GROENEVELD, 2016).

O gráfico da Figura 2.9 mostra a dependência da densidade molecular com a pressão para condições normais de temperatura, as densidades moleculares inferiores a aproximadamente  $\eta=10E^{14}$  [moléculas/cm<sup>3</sup>] são consideradas sob vácuo.



**Figura 2.9** – Dependência entre densidade molecular  $\eta$  e a pressão em um sistema fechado.

**Fonte:** Adaptado de (ROTH, 1989).

O gráfico acima mostra uma ampla faixa de pressão cobrindo 18 ordens de magnitude. Na prática, devido a questões como comportamento termodinâmico, escoamento dos gases, tecnologia empregada dentre outros, esta faixa é subdividida conforme a Tabela 2.

**Tabela 2** – Divisão e denominações das faixas de pressão em tecnologia de vácuo. **Fonte:** (ROTH, 1989) e (GAMA, 2002).

Faixa	Denominação	Regime de bombeio	Faixa de Pressão (Torr)
1	Baixo/Pré vácuo (LV)	turbulento/viscoso	760,0 até $7,5E^{-04}$
2	Alto vácuo (HV)	molecular	$7,5E^{-04}$ até $7,5E^{-10}$
3	Ultra alto vácuo (UHV)	molecular	$7,5E^{-10}$ até $7,5E^{-12}$
4	Extremo alto vácuo (XHV)	molecular	menor que $7,5E^{-12}$

**Faixa 1:** Pressão atmosférica até baixo vácuo-LV (*low vacuum*): Esta faixa de pressão é caracterizada por ser o início de operação dos sistemas de bombeio partindo da pressão atmosférica (760 Torr). Devido à alta densidade molecular dos gases, o regime de bombeio inicialmente é turbulento podendo haver formação de vórtices e grande variação da velocidade de bombeio, com perceptível ruído das bombas. Após um curto período, o regime se torna viscoso, isto é, escoando em camadas uma sobre as outras, sendo a velocidade no centro da tubulação maior que a das paredes que é quase nula. Neste regime, a maior parte das moléculas encontram-se dispersas flutuando no interior da câmara e não nas paredes do sistema. São utilizadas bombas primárias ou de pré-vácuo de grande capacidade de escoamento, sendo nitrogênio, oxigênio e moléculas de água os principais contaminantes.

**Faixa 2:** Alto vácuo-HV (*high vacuum*): Como a maior parte do gás é removido do sistema, o fluxo tem comportamento semi viscoso no início da escala, passando para um comportamento intermediário onde a velocidade das moléculas nas paredes da tubulação não são desprezíveis (regime de Knudsen) e passando para o regime molecular. Os fenômenos das colisões moleculares e destas com as paredes do sistema tornam-se mais frequentes. Os sistemas de bombeio de alto vácuo não conseguem remover moléculas distantes, apenas as que entram nas palhetas das bombas turbomoleculares ou nas armadilhas (criogênicas, ou difusoras a óleo).



Os sistemas de bombeio de alto vácuo normalmente não são capazes de bombear o gás diretamente para atmosfera e requerem uma bomba primária em série com sua saída. Moléculas residuais de água presentes no gás normalmente são as principais contaminantes.

**Faixa 3:** Ultra alto vácuo-UHV (*ultra high vacuum*): Trata-se de um regime estatístico onde os fenômenos das colisões moleculares e destas com as paredes do sistema são dominantes. As moléculas de água ainda podem ser contaminantes caso o sistema não tenha passado por recozimento (*bake-out*) a 150°C. Caso tenha passado por *bake-out*, as pressões residuais de hidrogênio serão dominantes. Isto ocorre pois a molécula de hidrogênio é leve, pequena (74 pm de diâmetro), móvel, permeando pelos selos das válvulas, flanges ou mesmo entre os grãos do aço inoxidável utilizado na construção dos componentes de vácuo. Nesta faixa de pressão, os sistemas de bombeio normalmente são formados por armadilhas de bombeio iônicas, compostos metálicos sinterizados (*getters/NEG*) e bombas regenerativas e criogênicas. Sistemas de UHV demandam adicionalmente uma câmara de introdução de amostras operando em alto vácuo para preservação das pressões na câmara de UHV durante a introdução de amostras.

**Faixa 4:** Extremo alto vácuo-XHV (*extreme high vacuum*): Assim como em pressões de UHV, trata-se de um regime estatístico, com pressões alcançadas apenas com cuidados do estado-da-arte na construção e montagem dos sistemas. Sistemas de bombeio e medição de vácuo de alta qualidade são pré-requisitos. O processo de cozimento a 150°C (*bake-out*) é mandatório, sem a realização deste procedimento para retirada das moléculas de água e consequente redução das pressões parciais destas, as pressões dentro do sistema se limitam na casa dos  $5,0\text{E}^{-10}$  Torr. Com a realização do cozimento, as pressões nos sistemas atingem o XHV sendo limitadas pela pressão parcial de hidrogênio, majoritariamente, que estão presentes no aço inoxidável permeando as paredes, selos de cobre e anéis de vedação. Adicionalmente painéis, ou reservatórios criogênicos podem ser demandados para manutenção das pressões em XHV durante a realização dos experimentos.

Por outro lado, as amostras devem ser preparadas e limpas criteriosamente em uma câmara adicional de introdução de amostras.

### 2.4.3 Livre caminho médio $\lambda_m$ (*mean free path*)

Além da pressão, um parâmetro importante é o livre caminho médio  $\lambda_m$  (*mean free path*), que estatisticamente é a distância percorrida por moléculas contaminantes entre duas colisões consecutivas dentro de um sistema e está relacionado com a limpeza. Como o *FERP* utiliza um feixe de elétrons que deverá percorrer uma trajetória desde sua emissão até a superfície da amostra, deve-se garantir que a trajetória não seja interrompida ou bloqueada por contaminantes que possam causar perda de carga e desvio no feixe.

Da Equação 3, conhecida como equação dos gases ideais (MOUTINHO, SILVA e CUNHA, 1980) observa-se a dependência direta entre a pressão destes gases, volume, temperatura, número de moléculas e moles bem como a constante de Boltzmann e unidades do S.I:

$$pV = nRT = Nk_B T \quad \text{(Equação 3)}$$

onde:  $p$  = pressão (Pa);

$V$  = volume ( $m^3$ );

$n$  = número de moles do gás;

$R$  = constante universal dos gases ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$T$  = temperatura em K;

$N$  = número de moléculas;

$k_B$  = constante de Boltzmann ( $1,346 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}$ ).

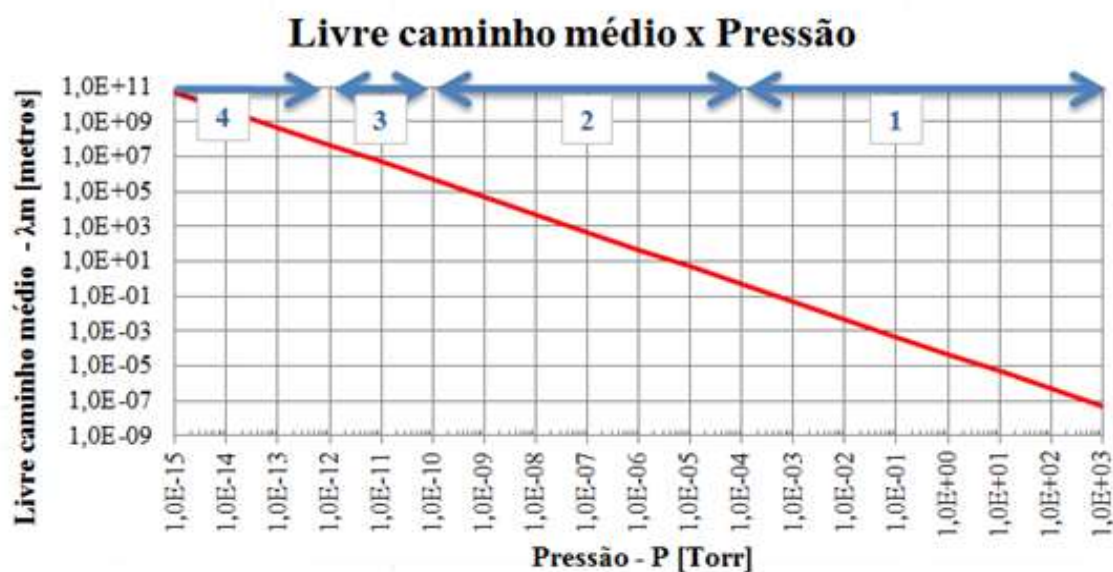
Simplificando a Equação 3, considerando a temperatura em 300K e a pressão em Torr obtém-se a Equação 4, equação simplificada do livre caminho médio ( $\lambda_m$ ) para uma molécula (GAMA, 2002):

$$\lambda_m = \frac{5 \times 10^{-5}}{p} \quad \text{(Equação 4)}$$

onde:  $p$  = pressão em Torr;

$\lambda_m$  = livre caminho médio em metros.

A Figura 2.10 mostra a dependência do livre caminho médio com a pressão, para a faixa de pressão mostrada anteriormente.



**Figura 2.10** – Correlação entre livre caminho médio e a pressão. **Fonte:** Adaptado de (ROTH, 1989) e (GAMA, 2002).

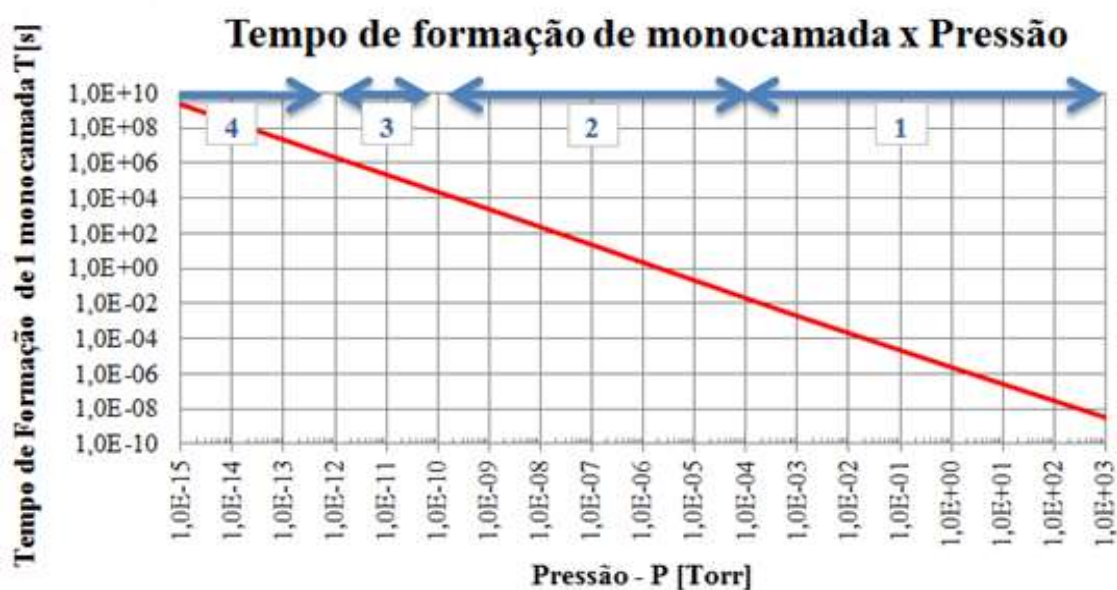
#### 2.4.4 Tempo de formação de monocamada atômica $T$ (*monolayer formation time*)

O último parâmetro a ser abordado está relacionado ao tempo de adsorção de gases ou contaminantes na amostra. Este tempo é inversamente proporcional à densidade molecular de sistemas sob ambiente de vácuo. Quanto menor a densidade molecular, ou menor a pressão dentro do sistema, maior será o “Tempo de Formação de Monocamada Atômica”  $T[s]$  (*monolayer formation time*) de gases ou moléculas contaminantes na superfície das amostras. Isto é muito importante pois como anteriormente citado, gases e moléculas adsorvidos na superfície da amostra interferem na correta medição da função trabalho.

Em termos experimentais, supondo que uma amostra antes de ser caracterizada seja limpa em uma câmara sob ambiente de vácuo para remoção de moléculas adsorvidas na

superfície, o conhecimento de  $T[s]$  dirá o tempo para execução das medidas antes que a amostra seja contaminada pelas moléculas residuais existentes no sistema de vácuo.

O gráfico da Figura 2.11 relaciona a dependência de  $T[s]$  com a pressão e esta fração de tempo deve ser considerada para a realização das medidas ou experimentos de forma a minimizar os efeitos de contaminação da amostra dentro de sistemas de vácuo.



**Figura 2.11** – Correlação entre tempo de formação de monocamada e a pressão. **Fonte:** Adaptado de (ROTH, 1989).

### 3. TECNOLOGIA DE VÁCUO

As montagens de vácuo podem ser separadas em 3 grandes grupos:

*i* – componentes ou *hardware* de vácuo, que são conexões, tubos, flanges, adaptadores, janelas passantes e manipuladores diversos;

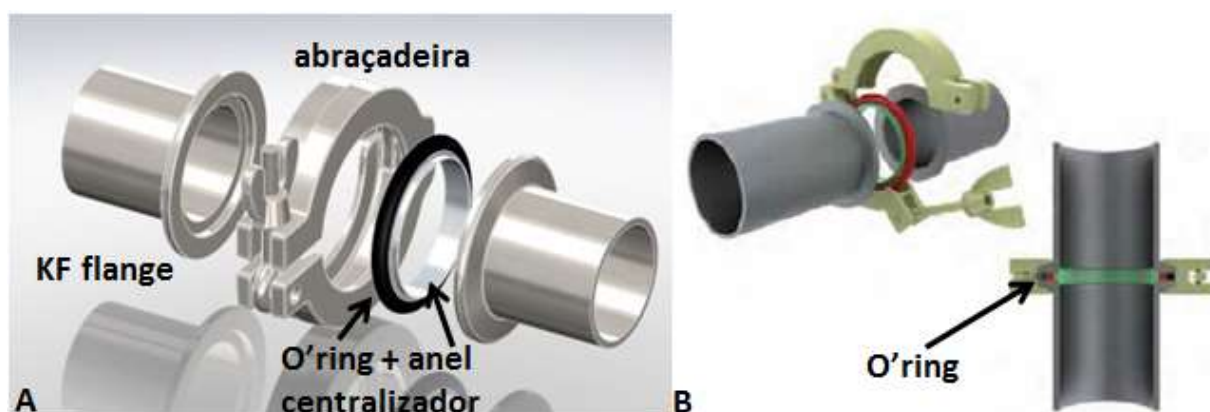
*ii* – instrumentos de vácuo compostos por sistemas de bombeio, medidores de pressão e espectrômetros de massa;

*iii* – instrumentos científicos que necessitam de vácuo para operação, tais como filamentos, fontes de raios-x, aceleradores de partículas, e por esta razão demandam os dois primeiros no caso do sistema *FERP*.

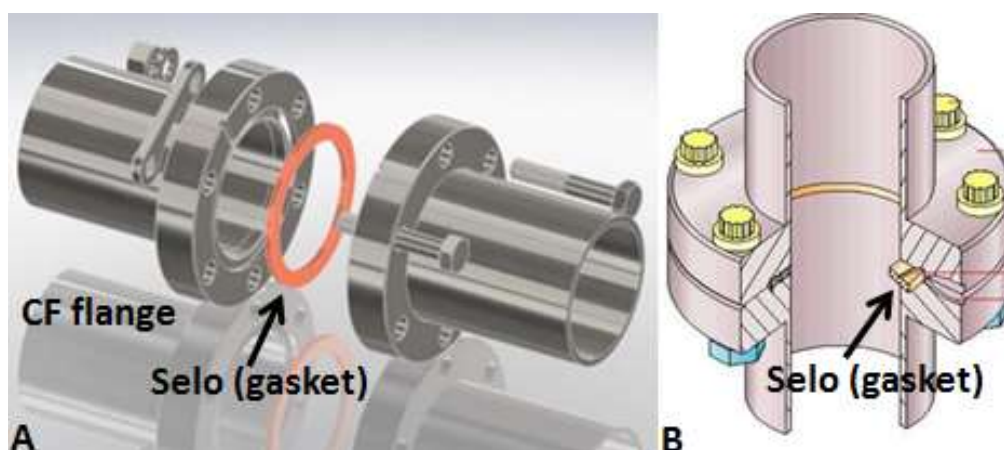
#### 3.1 COMPONENTES DE VÁCUO

Comercialmente são encontrados diversos componentes, conexões, passantes, manipuladores e outros para tecnologia de vácuo e serão descritos dois padrões que são os utilizados no experimento *FERP*.

Nas últimas décadas duas formas padronizadas de conexões para vácuo, *Kleine Flange-KF* e *ConFlat-CF* vêm se consolidando comercialmente. A principal diferença tecnológica entre estes reside nos selos para vedação entre os flanges, o padrão KF utiliza anéis de borracha *o'rings* (com ou sem anel centralizador metálico) conforme Figura 3.1 e o sistema CF utiliza selos estampados (*gaskets*) em cobre ou outro metal, conforme Figura 3.2.



**Figura 3.1** – Detalhes da tecnologia KF, A) vista expandida, B) corte em perfil. **Fonte:** Adaptado de (ANEMA, 2015) e (GROENEVELD, 2016).



**Figura 3.2** – Detalhes da tecnologia CF, A) vista expandida, B) Corte em perfil. **Fonte:** Adaptado de (ANEMA, 2015) e (GROENEVELD, 2016).

A utilização de *gaskets* permite ao sistema CF atingir pressões de 4 a 5 ordens de magnitude menores que o padrão KF. Como desvantagem os *gaskets* podem ser montados duas vezes no máximo, diferentemente dos *o’rings* que permitem a montagem em um número ilimitado de vezes, dependendo da aplicação.

A faixa de pressão do sistema KF vai desde pressões pouco acima das atmosféricas até HV e o sistema CF opera em toda a faixa do KF abrangendo o UHV e XHV. Com relação à montagem, os flanges KF utilizam abraçadeiras metálicas e nos flanges CF a fixação é realizada por meio de parafusos padronizados M4, M6 e M8 ou seus equivalentes em polegadas.

As aplicações mais comuns em flanges, válvulas, medidores, e instrumentos diversos para HV, são KF16 e KF40. Embora o KF25 seja menos comum, é utilizado nas entradas de sistemas de bombeio primários e nas saídas de bombas turbomoleculares. Os flanges KF são fabricados em alumínio, com exceções de válvulas e medidores de vácuo que também podem ser encontrados em aço inoxidável.

Os flanges CF são fabricados em aço inoxidável podendo ser SS304 ou SS316L para aplicações com restrições a materiais ferromagnéticos. Os flanges CF16 raramente têm tubos com comprimentos superiores a 100 mm sendo usinados de um único tarugo. Visando facilitar a aquisição comercial de materiais em aço inoxidável, a Tabela 3 relaciona os padrões mais comuns de matéria-prima para os flanges e para as tubulações “Padrão Laticínio”, que devem ser eletro-polidas internamente para aplicações em UHV/XHV.

**Tabela 3** – Materiais comerciais utilizados para fabricação de flanges (superior) e tubulação padrão laticínio (inferior).

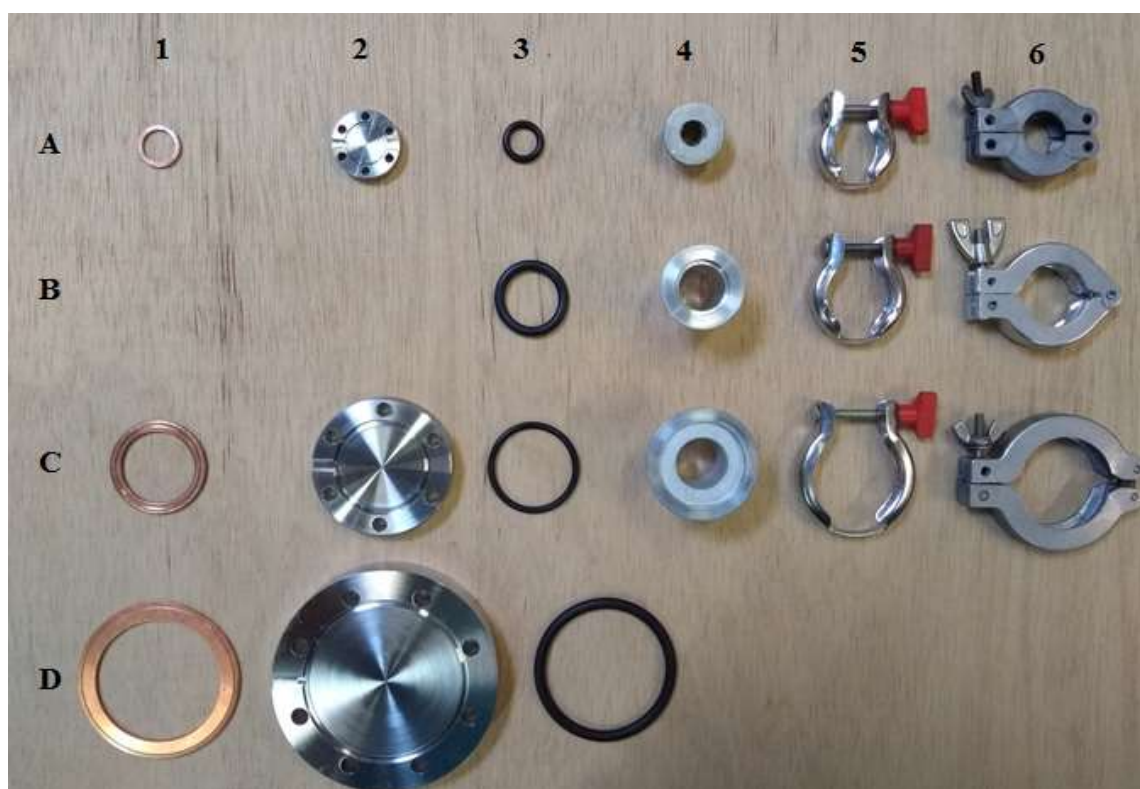
***MATERIAIS PADRÃO PARA OS FLANGES HV/UHV/XHV***

<b>Descrição flange</b>	<b>Material bruto</b>	<b>Material usinado</b>	<b>Forma comercial</b>
CF/DN16	(38,1 x 12,0) mm	34,0(1 <sup>1/3</sup> ”) x 7,3 mm	Tarugo
CF/DN40	(76,2 x 17,0) mm	70,0(2 <sup>3/4</sup> ”) x 12,7 mm	Tarugo
CF/DN63	(120,6 x 22,0) mm	113,5(4 <sup>1/2</sup> ”) x 17,5 mm	Disco/Chapa
CF/DN100	(158,7 x 25,0) mm	152,0(6”) x 20,0 mm	Disco/Chapa
CF/DN150	(209,5 x 27,0) mm	203,0(8”) x 22,0 mm	Disco/Chapa
CF/DN200	(260,3 x 30,0) mm	253,2(10”) x 24,5 mm	Disco/Chapa
CF/DN250	(315,5 x 30,0) mm	284,0(12”) x 25,0 mm	Disco/Chapa

***MATERIAIS PADRÃO LATICÍNIO PARA AS TUBULAÇÕES***

<b>Descrição</b>	<b>Diâmetro externo (mm)</b>	<b>Espessura da parede (mm)</b>	<b>Diâmetro interno (mm)</b>	<b>Massa linear (Kg/m)</b>
Tubo KF/CF16	NA	NA	NA	NA
Tubo KF25	25,4	1,5	21,3	0,9
Tubo KF/CF40	38,1	1,5	35,1	1,4
Tubo CF63	63,5	1,5	60,5	2,3
Tubo CF100	101,6	1,5	98,6	3,8
Tubo CF150	152,4	2,0	148,4	7,5
Tubo CF200	203,2	2,0	199,2	10,1
Tubo CF250	254,0	2,0	250,0	12,6

A Figura 3.3 mostra um quadro com exemplos de flanges KF/CF variando na vertical (linhas), o diâmetro: 16(A), 25(B), 40(C) e 63(D) e na horizontal (colunas) o tipo de componente: 1) *gaskets*; 2) flanges padrão CF, 3) *o' rings* compatíveis com flanges KF e CF, 4) flanges padrão KF (alumínio e inox), 5) abraçadeiras padrão KF da Edwards Vacuum/UK e 6) abraçadeiras padrão KF fabricados pela MDC Vacuum/USA.



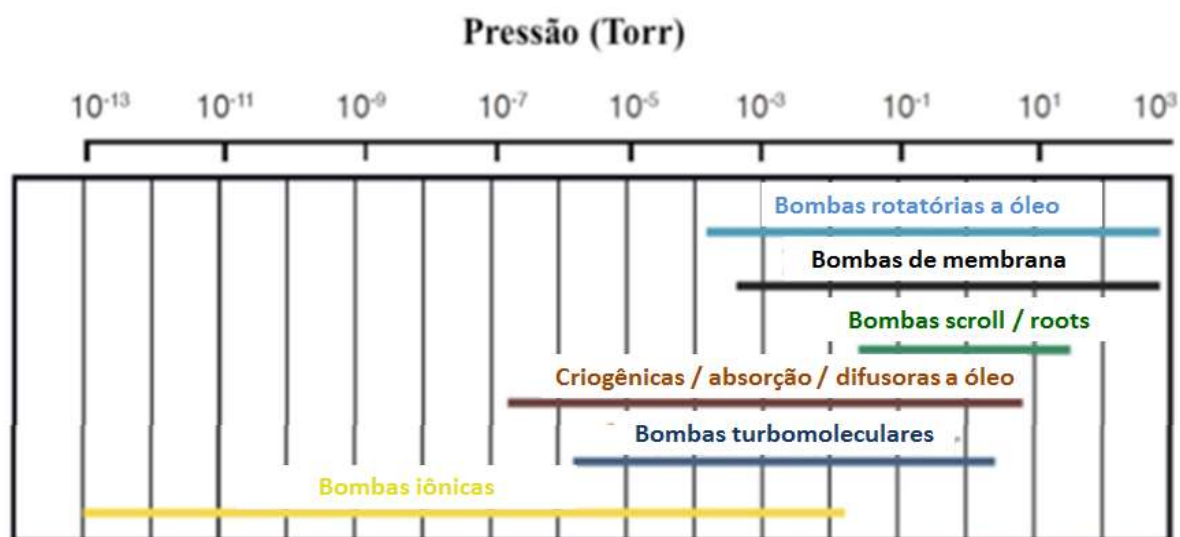
**Figura 3.3** – Mosaico com *gaskets*, flanges, *o' rings* e abraçadeiras.



### 3.2 SISTEMAS DE BOMBEIO

Os sistemas de bombeio são responsáveis por reduzir as pressões nas câmaras, ou seja, “fazer vácuo” no sistema. Para cada uma das faixas de pressão citadas anteriormente são utilizados tecnologias e sistemas de bombeio distintos que na maioria das vezes trabalham de forma associada. Algumas tecnologias com faixas de operação são mostradas na Figura 3.4. O quadro da Tabela 4 resume as vantagens e desvantagem dessas tecnologias.

O sistema experimental *FERP* utiliza uma bomba primária de membrana e duas turbomoleculares que serão as tecnologias discutidas mais profundamente a seguir.



**Figura 3.4** – Quadro de tecnologias dos sistemas de bombeio e faixas de pressão de trabalho.

**Fonte:** Adaptado de (HAMANAKA, 2015).

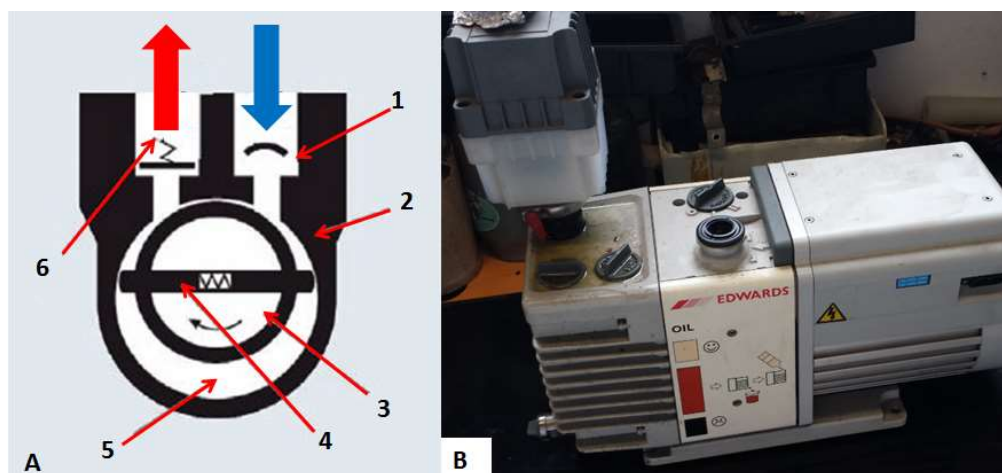
**Tabela 4** – Faixas de operação e tipos de bombas de vácuo comuns encontrados comercialmente. **Fonte:** Adaptado de (ROTH, 1989) e (Moutinho, Silva, & Cunha, 1980).

<b>Tipo de bomba</b>	<b>Faixa de operação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagem</b>
Rotatórias a óleo	Atmosférica/ baixo vácuo	Capacidade/ custo baixo	Vapores/vazamentos
Membrana	Atmosférica/ baixo vácuo	Limpeza/ custo baixo	Baixa capacidade
Scroll	Atmosférica/ baixo vácuo	Capacidade/ limpeza	Preço/partículas
Roots	Atmosférica/ baixo vácuo	Capacidade/ limpeza	Preço
Criogênicas	Baixo vácuo/ alto vácuo	Capacidade/ limpeza	Preço/consumo de energia
Absorção	Baixo vácuo/ alto vácuo	Capacidade/ limpeza	Consumo LN2/regeneração
Difusoras a óleo	Baixo vácuo/ alto vácuo	Capacidade	Consumo LN2/contaminação
Turbomoleculares	Baixo vácuo/ alto vácuo	Capacidade/ limpeza/consumo	Preço
Iônica	Alto vácuo/ extremo alto vácuo	Capacidade/ limpeza/consumo	Preço

### 3.2.1 Sistemas primários de bombeio

Os sistemas primários de bombeio são responsáveis por iniciar o processo de bombeio da pressão atmosférica (760 Torr) ou superior até baixo vácuo-LV. Para esta faixa de operação são mais utilizadas as bombas rotativas a óleo, conhecidas por “bombas a óleo”. A pressão final é limitada pela pressão na qual o óleo começa a vaporizar devido as baixas pressões no interior da bomba, chamada de “pressão de vapor” que piora quando o óleo está aquecido.

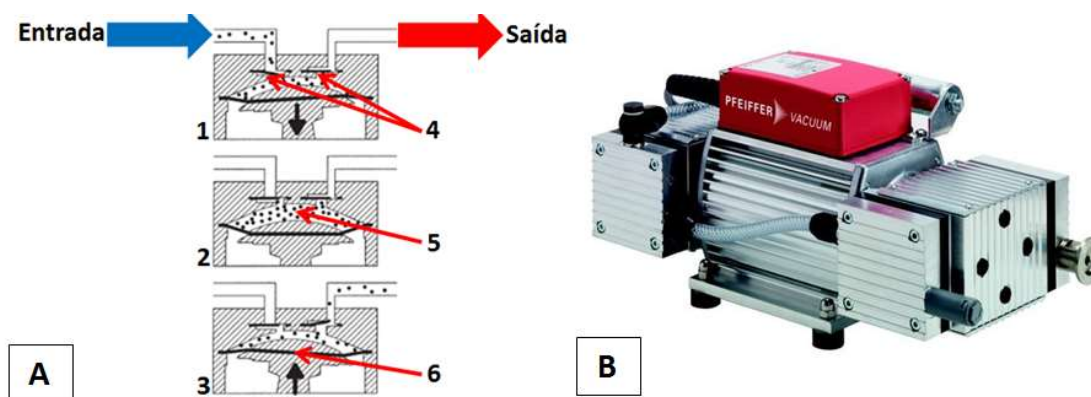
As bombas rotativas a óleo apresentam boas pressões finais, da ordem de  $5,0 \times 10^{-3}$  Torr ou menos, dependendo do número de estágios. Possuem grande capacidade de vazão, da ordem de  $1,0 \text{ m}^3/\text{min}$  ou mais, sendo indicadas para grandes volumes, consideradas bombas confiáveis e duráveis e indicadas para aplicações críticas e sem interrupção. A desvantagem reside nos problemas com vazamentos e vapores de óleo sendo necessário a utilização de uma armadilha (*trap*). Estas bombas costumam verter óleo e vapores para dentro das câmaras de vácuo apresentando vazamentos pelo corpo da bomba, por esta razão, por serem ruidosas e exalarem vapores na saída, devem possuir exaustão para gases e ser instaladas em corredores de serviços. A Figura 3.5 descreve: A) o diagrama do interior de uma bomba a palhetas onde 1-entrada, 2-corpo da bomba, 3-rotor, 4-palhetas, 5-câmara de trabalho preenchida com óleo, 6-saída para exaustão e B) o sistema de bombeio em manutenção com os típicos vazamentos de óleo na parte superior nas juntas do corpo.



**Figura 3.5** – Sistema de bombeio a óleo. **Fonte:** Adaptado de (ANEMA, 2015).

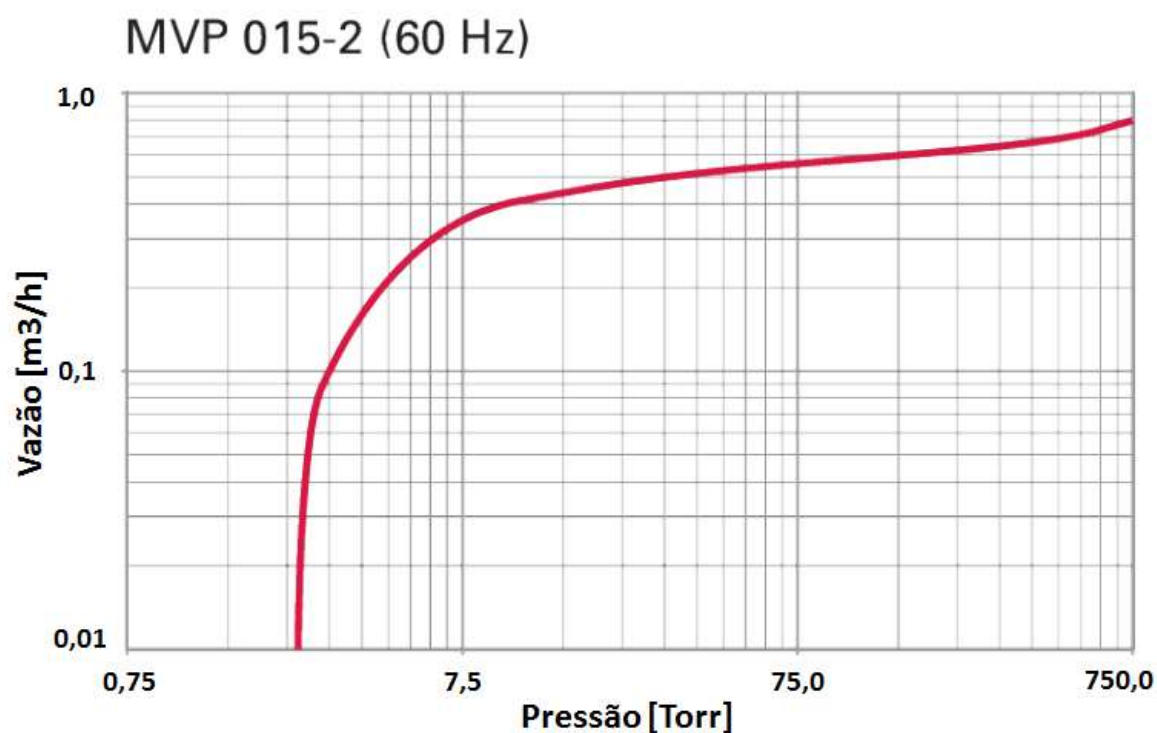
Existem aplicações onde os cuidados com contaminantes, vapores de óleo, higiene e limpeza são mandatórios. Para atender estas aplicações são utilizadas as chamadas “bombas secas”, isentas de óleo. Estas bombas possuem membranas em borracha/elastômeros e são as utilizadas no aparato experimental *FERP*. Existem também outras tecnologias de bombas secas, tais como *roots* e *scroll* de custo elevado, complexas e que não serão abordadas.

Nas bombas por membrana, a pressão final é determinada pela capacidade de deformação da membrana em borracha (origem natural) ou elastômeros (origem artificial). As pressões finais se limitam entre  $5,0E^{-00}$ Torr e  $5,0E^{-01}$ Torr dependendo do material da membrana, sendo de uma a duas ordens de magnitude menores que as bombas a óleo. Estas bombas possuem baixa capacidade de bombeio volumétrico sendo comercializadas com vários estágios aumentando sua capacidade e pressões finais. A Figura 3.6 mostra em: A) o diagrama básico de operação onde: 1-ciclo de admissão, 2-ciclo de preenchimento, 3-ciclo de exaustão, 4-válvulas de entrada/saída, 5-câmara de trabalho, 6-detalle da membrana junto ao êmbolo e em B) o aspecto de uma bomba comercial de duplo estágio.



**Figura 3.6** – Sistema de bombeio a membrana. **Fonte:** Adaptado de (ANEMA, 2015) e manual de operação Pfeiffer MVP015-02.

Um aspecto do comportamento destas bombas é que sua eficiência decresce com pressões próximas  $2,0E^0$ Torr devido ao limite de deformação mecânica da membrana, como pode ser observado no gráfico da Figura 3.7.

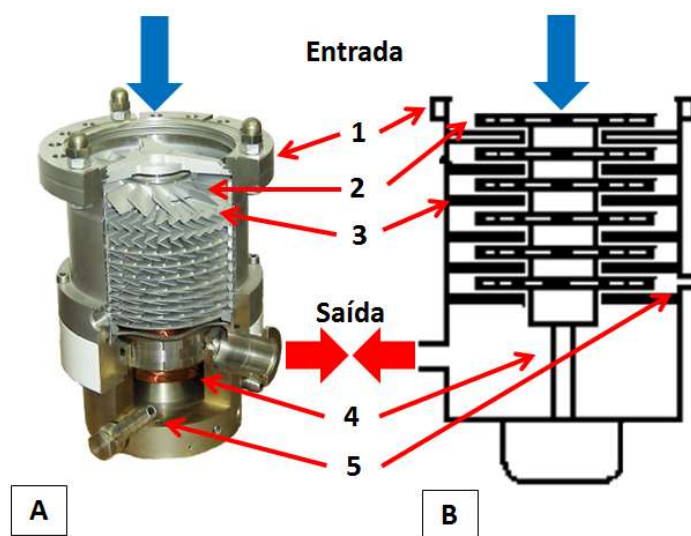


**Figura 3.7** – Curva de Vazão x Pressão para a bomba de membrana Pfeiffer MVP015-02.

**Fonte:** Manual da Bomba Pfeiffer MVP015-02.

### 3.2.2 Sistemas de bombeio para alto vácuo-HV

Como visto no diagrama da Figura 3.4, existem diversos sistemas de bombeio para operação em HV. Serão descritas brevemente as bombas turbomoleculares utilizadas no sistema *FERP*. A Figura 3.8 mostra em A) o corte de uma bomba real e em B) o diagrama em perfil onde 1-corpo da bomba, 2-aletas rotativas, 3-aletas estacionárias, 4-motor elétrico, 5-entrada para ventilação do sistema.

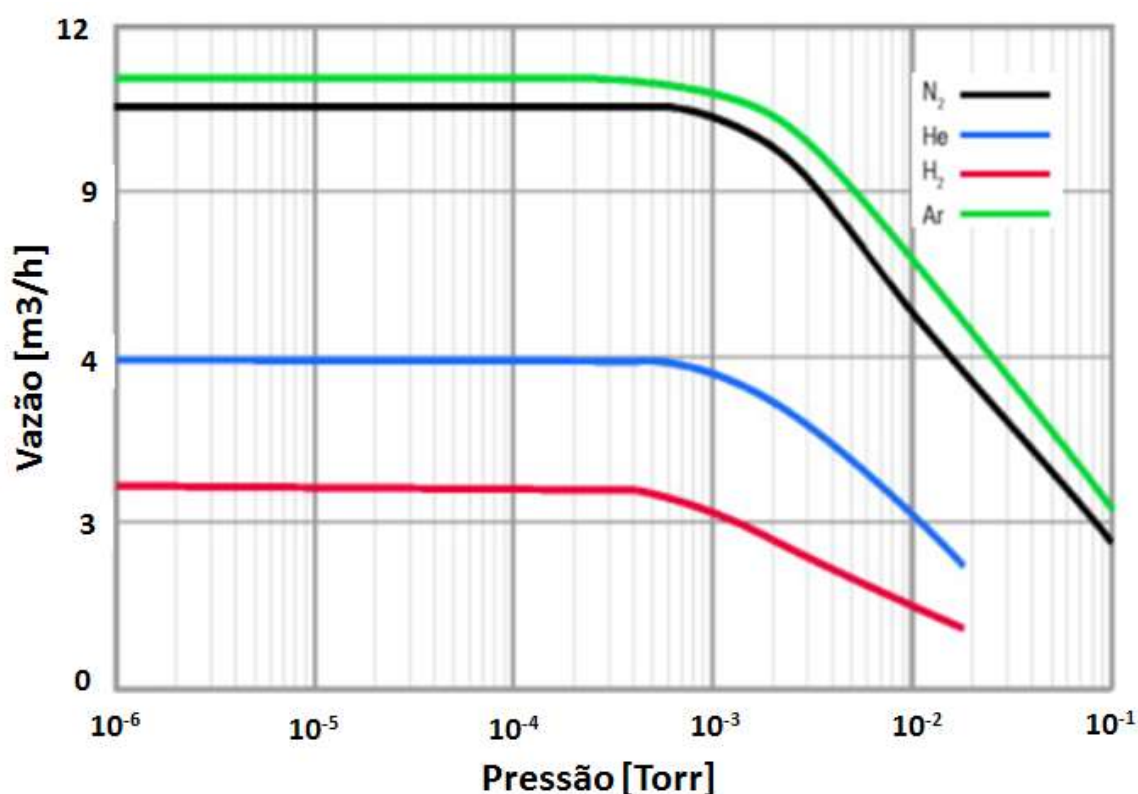


**Figura 3.8** – Bombas turbomoleculares. **Fonte:** Adaptado de (ANEMA, 2015).

As bombas turbomoleculares operam em faixas de pressão restritas entre baixo vácuo-LV e alto vácuo-HV sendo necessário a conexão de uma bomba primária em série com a saída destas bombas. Estas bombas comumente operam entre 20.000 e 90.000 RPM, velocidades que são inversamente proporcionais ao diâmetro dos seus flanges de entrada. Por exemplo, bombas com flanges KF25, CF40 e CF63 podem operar em 90.000 RPM e bombas CF150 e CF100 podem operar entre 20.000 e 45.000 RPM. Estes sistemas são propelidos por motores elétricos alimentados por fontes de alimentação inversoras de frequência.

Na Figura 3.8 em A) observa-se que as aletas (hélices rotativas e estacionárias) vão decrescendo sua inclinação da entrada (alto) para a saída (baixo). Isto ocorre para que as moléculas capturadas no alto da bomba sejam comprimidas até pressões de LV na saída, retornando a um regime viscoso e adequado para bombeamento primário.

Uma característica das bombas turbomoleculares são as diferentes taxas de compressão, ou vazão, para diferentes tipos de gases como mostradas na Figura 3.9, onde para a bomba comercial Hipace 10 da Pfeiffer, verifica-se maior vazão para as moléculas de maior massa (Ar, N<sub>2</sub>) em comparação com as moléculas de menor massa (H<sub>2</sub>, He).



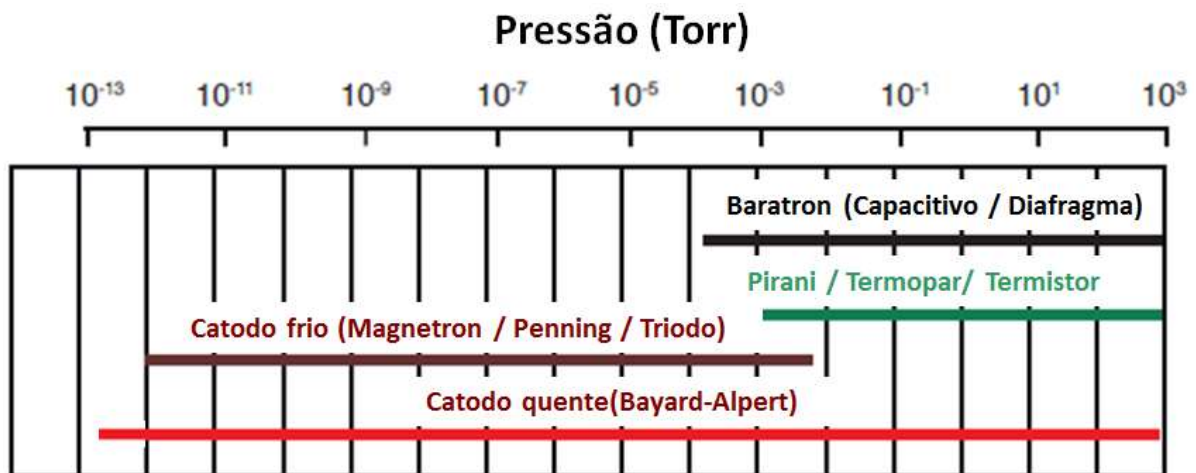
**Figura 3.9** – Curva de eficiência de vazão para bomba turbomolecular Hipace 10. **Fonte:** Manual do usuário do Hipace10, Pfeiffer Vacuum GmbH.

### 3.3 MEDIDORES DE PRESSÃO PARA VÁCUO

Os medidores de pressão utilizados na tecnologia de vácuo evoluíram paralelamente aos sistemas de bombeio existindo diversos tipos e modelos comerciais que nos primórdios da tecnologia de vácuo, eram puramente mecânicos. Com a evolução tecnológica, estes medidores foram sendo sofisticados com a inclusão e substituídos por medidores com transdutores e sensores eletrônicos. Comercialmente os medidores de pressão para vácuo são ofertados em faixas de pressão de operação similarmente aos sistemas de bombeio (alta pressão/atmosférica, pré-vácuo, alto e ultra alto vácuo e extremo alto vácuo).

Também existem medidores compostos que são constituídos de dois ou mais sensores combinados em um mesmo corpo para operação em faixa ampla, ou *fullrange*. Neste caso uma eletrônica de controle deverá realizar o chaveamento automático da faixa de operação e eventuais ajustes de escala automática, *autorange*.

Serão descritas as 4 tecnologias utilizadas no desenvolvimento do sistema FERP que podem ser visualizadas de acordo com a faixa de operação na Figura 3.10. O quadro da Tabela 5 resume as vantagens e desvantagens dessas tecnologias.



**Figura 3.10** – Faixas de operação de medidores de pressão para vácuo. **Fonte:** Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009).



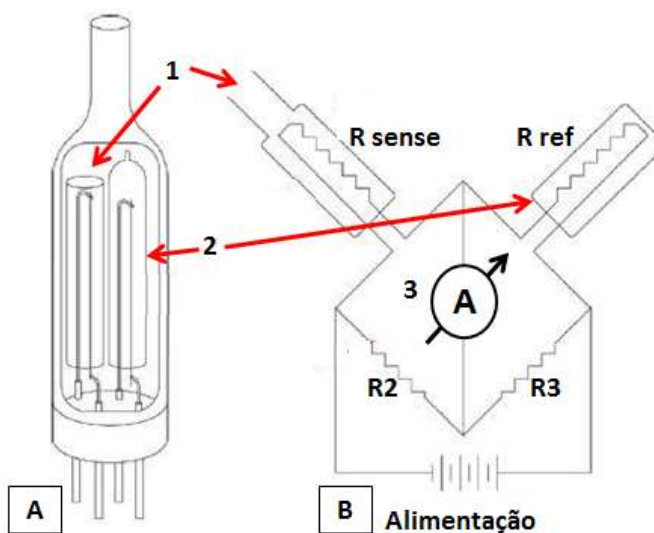
**Tabela 5** – Faixas de operação e tipos de medidores de pressão para vácuo encontrados comercialmente. **Fonte:** Adaptado de (ROTH, 1989) e (GAMA, 2002).

<b>Tipo de medidor</b>	<b>Faixa de operação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagem</b>
Baratron (Diafragma)	Alta pressão/baixo vácuo	Alta pressão/alta robustez	Preço
Baratron (Membrana)	Média pressão/baixo vácuo	Alta pressão/média robustez	Preço
Pirani	Atmosférica/baixo vácuo	Preço/faixa operação	Delicado
Termopar	Atmosférica/baixo vácuo	Preço/faixa operação	-
Termistor	Atmosférica/baixo vácuo	Preço/faixa operação	-
Magnetron	Baixo vácuo/alto vácuo	Preço/faixa operação	Preço do controlador
Penning	Baixo vácuo/alto vácuo	Preço/faixa operação	Preço do controlador
Triodo	Baixo vácuo/alto vácuo	Preço/faixa operação	Preço do controlador
Bayard-Alpert	Alto/extremo alto vácuo	Capacidade/limpeza/ consumo	Preço do controlador/ delicado

### 3.3.1 Medidores de pressão atmosférica até baixo-LV

Comercialmente existem diversos tipos de medidores de pressão sendo mais comuns em sistemas de vácuo os tipos Pirani, termopar (*thermocouple gauges*) e por convecção (*convective gauges*). Todos funcionam utilizando a condução térmica do ar no regime viscoso, operando desde pressão atmosférica até LV ( $5,0 \times 10^{-4}$  Torr).

Os medidores tipo Pirani foram inventados em 1906 pelo físico alemão Marcello Pirani. Estes medidores operam pelo princípio da perda de calor e utilizam uma “Ponte de Wheatstone” utilizando como sensores dois filamentos metálicos operando como resistências elétricas aquecidas e em equilíbrio. Sabemos que a resistência elétrica de um filamento metálico é diretamente proporcional ao aumento da temperatura neste filamento. Este princípio é utilizado para se medir a variação da temperatura, ou perda de calor no filamento pela variação de sua resistividade. A Figura 3.11 mostra em detalhes: A) o interior de um medidor tipo Pirani e B) o diagrama elétrico em “Ponte de Wheatstone”, sendo: 1-filamento sensor, 2-filamento hermético de referência, 3-medidor/amperímetro ao centro da ponte.



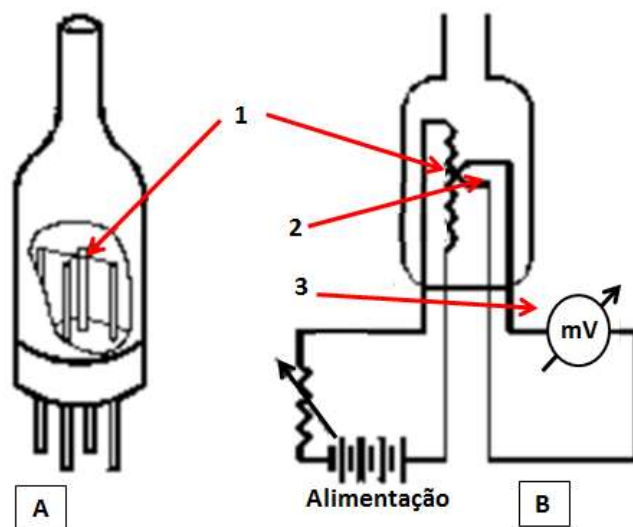
**Figura 3.11** – Diagrama do interior de um medidor tipo Pirani. **Fonte:** Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009).

As resistências são filamentos metálicos, sendo  $R_{\text{sense}}$  exposta ao vácuo operando como sensor de pressão e  $R_{\text{ref}}$  é encapsulada hermeticamente à pressão atmosférica sendo a referência. Eletricamente em uma ponte de “Wheatstone Pirani” em equilíbrio tem-se:

$$R_{\text{sense}} \times R_3 = R_{\text{ref}} \times R_2 \quad (\text{Equação 5})$$

O filamento  $R_{\text{sense}}$  varia sua resistência elétrica dependendo do calor perdido por condução para o ambiente. As diferenças entre  $R_{\text{sense}}$  e  $R_{\text{ref}}$  causam um desequilíbrio gerando uma corrente pelo amperímetro “A” localizado no centro desta ponte de Wheatstone que indica a variação da pressão no interior da câmara.

Outra forma de realizar a medida de pressão pelo princípio da perda de calor é medir a perda de calor de uma resistência elétrica aquecida com a utilização de transdutores de temperatura tipo termopares. Os medidores de pressão deste tipo são chamados pela terminologia em Inglês de *convectors* ou *thermocouple gauge*. Ao invés de utilizar uma “Ponte de Wheatstone” a medição da variação da temperatura, devido a perda de calor no filamento, é realizada diretamente pelo transdutor tipo termopar. A Figura 3.12 mostra em detalhes: A) o interior do medidor termopar e B) o diagrama esquemático do medidor acoplado a um filamento elétrico aquecido, onde: 1-filamento, 2-sensor térmico, 3-milivoltímetro.



**Figura 3.12** – Diagrama do interior de um medidor tipo termopar. **Fonte:** Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009).

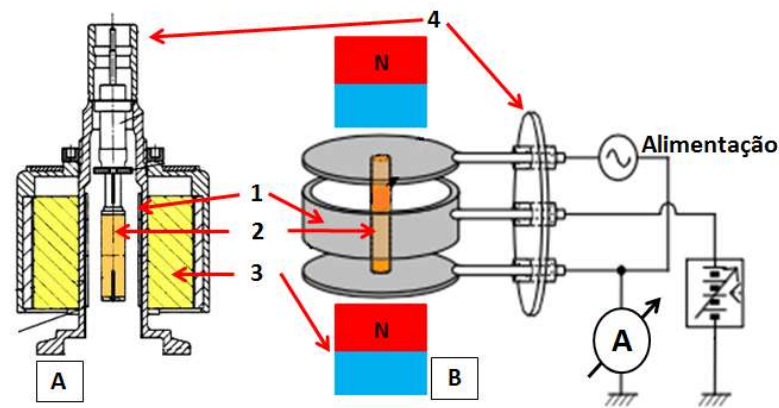
Estes são os medidores de pressões para vácuo com sensores/transdutores eletroeletrônicos (pressões atmosféricas e baixo vácuo) comerciais mais difundidos atualmente. Existem também medidores puramente mecânicos que são utilizados em aplicações mais simples onde não são requisitos a precisão e a coleta de dados ou automação dos sistemas de medida de pressão.

### 3.3.2 Medidores de pressão para alto vácuo-HV e ultra alto vácuo-UHV

Para medidas de pressão na faixa de HV e UHV, são basicamente duas as tecnologias utilizadas, conhecidas como catodo frio e catodo quente. Ambas operam pela medição de íons dos gases/moléculas dispersos no interior da câmara e posterior contagem desses íons através da medida de corrente elétrica.

Os medidores tipo catodo frio também conhecidos por: *penning*, *magnetron gauge* ou *PIG* (*penning ionization gauge*), utilizam o princípio da descarga gasosa onde uma fonte de alta tensão ioniza moléculas que entram em contato elétrico por meio de um catodo polarizado. Essas moléculas quando ionizadas com tensões positivas da ordem de +1500V tornam-se polares e são afetadas e direcionadas por um campo magnético até um anodo, gerando uma corrente iônica da ordem de microampères medida por um amperímetro externo. Realizando a calibração da corrente iônica mensurada no anodo, obtém-se a medida da pressão interna do sistema.

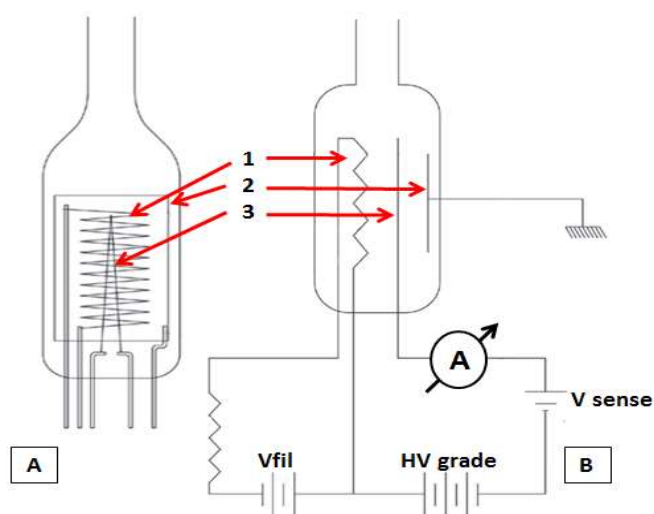
A Figura 3.13 mostra em: A) o interior de um medidor do tipo catodo frio e em B) o diagrama elétrico do medidor, sendo: 1-catodo, 2-anodo, 3-imãs permanentes, 4-conector/passante para vácuo.



**Figura 3.13** – Diagrama do interior de um medidor tipo catodo frio. **Fonte:** Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009) e (ANEMA, 2015).

Os medidores tipo catodo quente, também conhecidos por: *ion gauge* ou *Bayard-Alpert*, operam como uma válvula termiônica tipo tríodo, em que um feixe de elétrons é gerado em um filamento e é atraído por uma grade sob tensões entre +150V e +1000V gerando correntes estabilizadas da ordem de 5 mA. Este feixe ao se dirigir à grade coletora colide com gases e moléculas no interior da câmara ionizando-os positivamente, que são atraídos por um anodo localizado no centro do medidor, negativamente polarizado por tensões entre -30 V e -50 V. Como nas faixas de pressões de HV e UHV existem poucos gases e moléculas no interior da câmara, as correntes medidas pelo sensor são da ordem  $1,0E^{-09}$  A.

A Figura 3.14 mostra em A) o interior de um medidor de catodo quente e em B) o diagrama elétrico do medidor, sendo: 1-filamento, 2-anodo e 3-catodo sensor.



**Figura 3.14** – Diagrama do interior de um medidor tipo catodo quente. **Fonte:** Adaptado de (WOODROW D FARROW, 2009) e (ANEMA, 2015).

### 3.4 ANALISADOR DE GASES RESIDUAIS-RGA

Os medidores de pressão informam uma média das pressões parciais dos gases e vapores sob baixa pressão. É apropriado um diagnóstico mais preciso da quantidade de gases no interior do sistema, pois esse valor auxilia na indicação de possíveis problemas como vazamentos, fugas, difusão, degaseificação, dentre outros. Por exemplo, na faixa de pressão de HV/UHV caso os níveis de oxigênio ( $O_2$ ) estejam maiores ou da ordem de moléculas de água, provavelmente existe uma fuga da atmosfera para dentro do sistema, isso deve ser corrigido para evitar oxidação e contaminação do sistema.

A Tabela 6 mostra alguns gases de interesse, seu percentual na atmosfera, a pressão parcial medida a 760 Torr e a pressão parcial medida em UHV. Chamamos a atenção para  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  que são as maiores concentrações na atmosfera, em especial a água, considerada contaminante que somente pode ser retirada do interior das câmaras com procedimentos corretos de *bake-out* do sistema de vácuo a  $150^\circ C$ .

**Tabela 6** – Composição dos gases de interesse na atmosfera com pressões percentuais a 760 Torr e parciais em UHV. **Fonte:** (ROTH, 1989) e (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009).

Gás	Massa (U.M.A.)	Percentual na atmosfera	Pressão parcial na atmosfera (760 Torr)	Pressão parcial (UHV)
H <sub>2</sub>	2,01	0,00005%	3,8E <sup>-04</sup>	1,8E <sup>-09</sup>
He	4,00	0,00052%	4,0E <sup>-03</sup>	3,6E <sup>-10</sup>
CH <sub>4</sub>	16,04	0,00020%	1,5E <sup>-03</sup>	7,1E <sup>-10</sup>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	18,01	<b>1,57000%</b>	<b>1,2E<sup>+01</sup></b>	<b>1,3E<sup>-10</sup></b>
Ne	20,17	0,00180%	1,4E <sup>-02</sup>	5,2E <sup>-11</sup>
CO	27,99	0,00041%	3,1E <sup>-03</sup>	1,4E <sup>-10</sup>
N <sub>2</sub>	28,00	<b>78,08000%</b>	<b>6,0E<sup>+02</sup></b>	<b>2,0E<sup>-11</sup></b>
<b>O<sub>2</sub></b>	31,98	<b>20,95000%</b>	<b>1,6E<sup>+02</sup></b>	<b>3,0E<sup>-13</sup></b>
<b>Ar</b>	40,00	<b>0,93000%</b>	<b>7,1E<sup>+00</sup></b>	<b>6,0E<sup>-12</sup></b>
CO <sub>2</sub>	44,01	0,03300%	2,5E <sup>-01</sup>	6,5E <sup>-11</sup>
N <sub>2</sub> O	44,01	0,00038%	3,8E <sup>-04</sup>	
Kr	83,79	0,00011%	8,4E <sup>-04</sup>	
Xe	131,29	0,00001%	6,6E <sup>-05</sup>	

A importância de se conhecer a composição percentual e pressão dos gases, a pressão atmosférica e a pressão residual em ambiente de vácuo são justificadas para avaliar a qualidade das pressões residuais destes gases quando forem construídos sistemas de vácuo. Por esta razão é utilizado um analisador de gases residuais ou RGA (*residual gas analyzer*), que opera como um medidor de vácuo sintonizado em massa, podendo varrer uma ampla faixa de pressões, massas e gerando espectro de massa e curvas de pressões parciais específicas para cada gás contaminante dentro de um sistema de vácuo.

O equipamento utilizado no sistema *FERP* é fabricado pela Stanford Research Systems - modelo RGA100 apresentado na Figura 3.15.

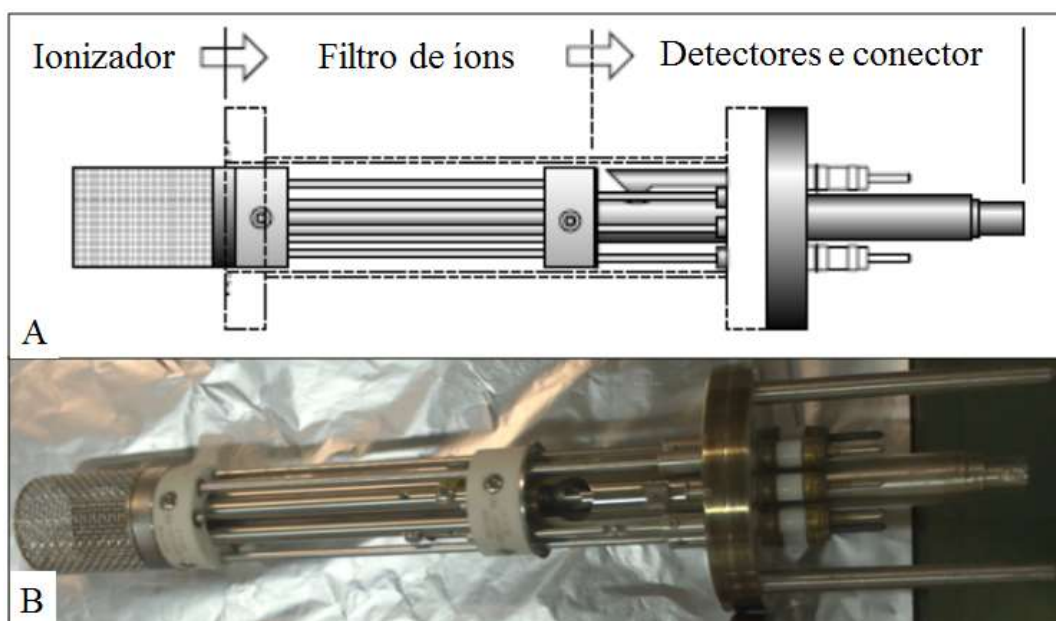


**Figura 3.15** – Analisador de gases residuais RGA 100. **Fonte:** Manual do usuário do RGA 100-300 (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009).

O RGA tem um princípio de operação semelhante ao medidor de vácuo tipo catodo quente, porém entre o filamento ionizador e o sensor de corrente existe um filtro de massa. Este é o componente principal do RGA e é chamado de quadrupolo, responsável por selecionar e detectar os íons dos gases no interior da câmara de vácuo. Na Figura 3.16 em A) mostra o diagrama do quadrupolo e em B) o quadrupolo do espectrômetro RGA100 sem o tubo de proteção, ou *nipple*, CF40.

Além do espectrômetro, o RGA100 possui uma unidade de controle com fonte de alimentação eletrônica para realização das medidas, acondicionamento dos sinais, interface para conexão com computador (RS232) e software de controle e medição.





**Figura 3.16** – Quadrupolo utilizado em espectrômetros de massa RGA 100. **Fonte:** Manual do usuário do RGA100-300 (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009).

O espectrômetro de massa tipo quadrupolo mede uma relação massa/carga e não a massa propriamente dita. Portanto moléculas de massas que sejam iguais serão mensuradas simultaneamente. Para elementos químicos com vários isótopos haverá uma distribuição percentual ou assinatura. É relevante conhecer a massa e assinatura destes gases mostrada pelo espectrômetro e indicadas na Tabela 7.

**Tabela 7** – Composição de massas no RGA com o percentual de isótopos e assinatura gasosa.**Fonte:** Adaptado (ROTH, 1989) e (STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC., 2009).

<b>Gás</b>	<b>Massa (U.M.A.)</b>	<b>Assinatura no RGA (massa isótopos/percentual)</b>			
H <sub>2</sub>	2,01	1 (4%)	2 (95%)	-	-
He	4,00	4 (100%)	-	-	-
CH <sub>4</sub>	16,04	16 (45%)	15 (39%)	14 (7%)	13 (3,67%)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>18,01</b>	<b>18 (74%)</b>	<b>17 (17%)</b>	<b>16 (8%)</b>	<b>20 (0,2%)</b>
Ne	20,17	20 (90%)	22 (8,8%)	21 (0,2%)	
CO	27,99	28 (91%)	12 (4,5%)	16 (1,8%)	29 (0,9)
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>28,00</b>	<b>28 (92%)</b>	<b>14 (6,6%)</b>	<b>29 (0,7%)</b>	
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>31,98</b>	<b>32 (89,3%)</b>	<b>16 (10,1%)</b>	<b>34 (0,35%)</b>	<b>33 (0,1%)</b>
<b>Ar</b>	<b>40,00</b>	<b>40 (90,5%)</b>	<b>20 (9,0%)</b>	<b>36 (0,2%)</b>	<b>38 (0,01%)</b>
CO <sub>2</sub>	44,01	44 (78,4%)	28 (8,6%)	16 (7,0%)	12 (4,7%)
N <sub>2</sub> O	44,01	30 (59%)	46 (21,8%)	16 (12,9%)	14 (5,9%)
Kr	83,79	84 (56,9%)	86 (17,3%)	83 (11,5%)	82 (11,5%)
Xe	131,29	132 (26,8%)	129 (24,4%)	131 (21,18%)	134 (10,43%)

O *software* de controle do RGA permite monitoramento do espectro das pressões parciais de gases e vapores em uma faixa de operação como se houvesse um medidor para cada massa/gás dentro do sistema, gerando curvas de pressões parciais. Estas funções podem ser combinadas simultaneamente como é mostrado na Figura 3.17, sendo o gráfico superior o espectro Pressão x Massa com destaque sobre a massa de água (posição  $x=18$ ) e na parte inferior o gráfico Pressão x Tempo para as massas de  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  e Ar.



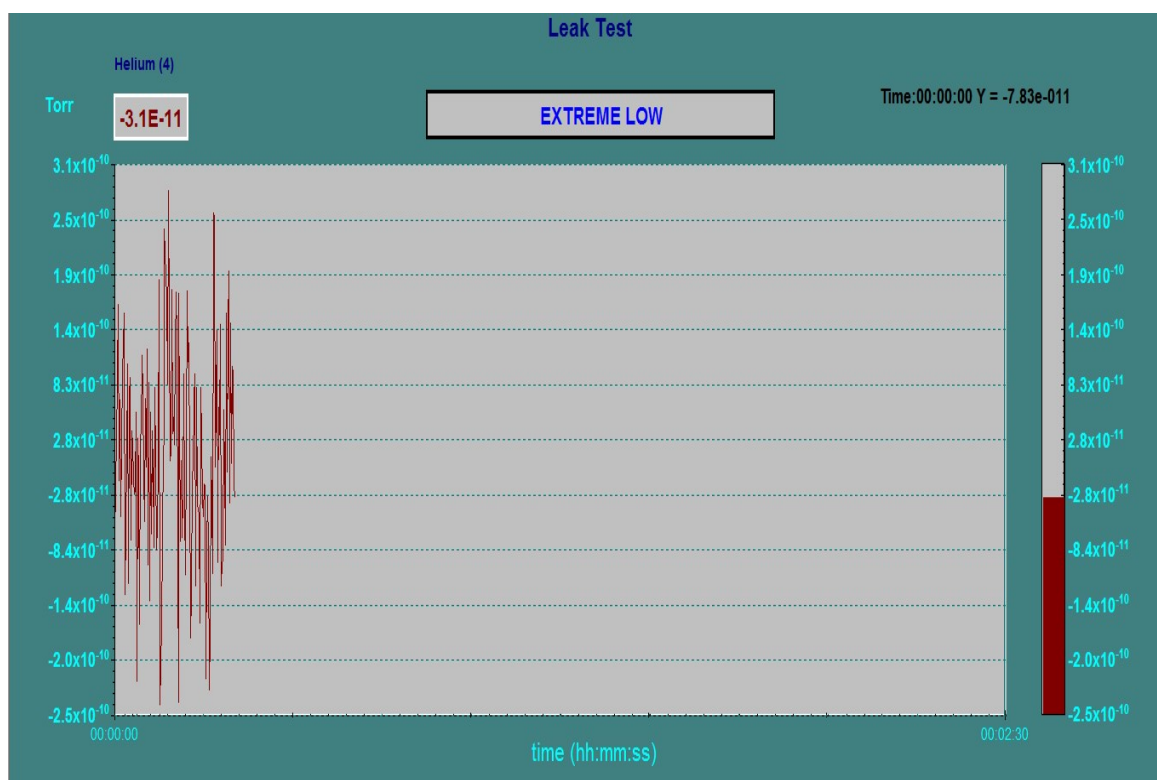
**Figura 3.17** – Dados extraídos com RGA100 das câmaras de vácuo.

Outra função do RGA é detectar vazamentos em sistemas de vácuo, isto é realizado na função de detecção de vazamentos, *leak detector*. Nesta função, o RGA é ajustado na massa 4 do gás hélio que possui alta mobilidade devido seu reduzido diâmetro (32 pm), quando comparado por exemplo ao nitrogênio (75 pm) e argônio (97 pm). O gás hélio pode penetrar

facilmente por fissuras, selos, elastômeros e ser detectado dentro de câmaras de vácuo em caso de vazamentos.

A metodologia de detecção consiste em borrifar pequenos jatos de hélio em pontos suspeitos de vazamentos, caso haja detecção pelo RGA, como mostra a Figura 3.18, haverá indicação de aumento na pressão e alteração do sinal sonoro. Para realização do teste de vazamento, são utilizados cilindros deste gás com ao menos 95% de pureza.

Este procedimento foi realizado algumas vezes durante a construção deste sistema, em especial nos flanges KF e o fora de padrão CF132.5 onde os selos em alumínio foram usinados especificamente para a montagem.



**Figura 3.18** – RGA operando no modo *leaktest* para detecção de vazamentos “sintonizado” na massa do hélio.

## 4. ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

Durante os trabalhos experimentais foram realizadas inúmeras atividades para construção e validação experimental do funcionamento do sistema *FERP*, estas foram divididas em cinco tópicos:

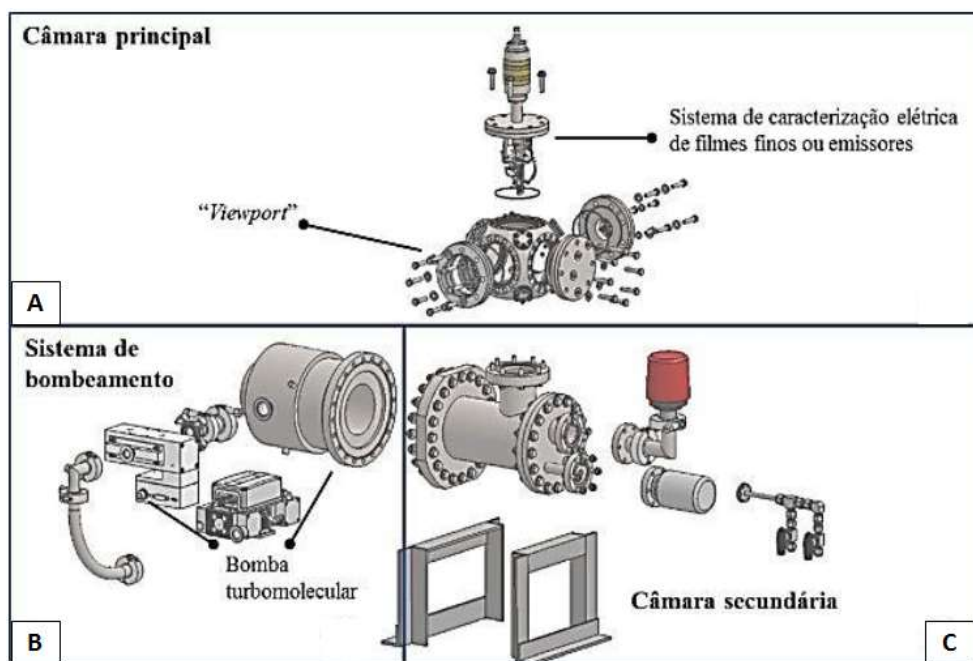
- i – Construção do sistema de vácuo.*
- ii – Sistema de caracterização elétrica de filmes finos ou emissores (Probe FERP).*
- iii – Fabricação de pontas emissoras metálicas em tungstênio.*
- iv – Fabricação de amostras de filmes finos utilizadas para validação do sistema.*
- v – Eletrônica para realização das medidas e amplificador/conversor IV.*

### 4.1 CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE VÁCUO

Questões inerentes ao ambiente de vácuo são cruciais na operação do sistema *FERP*. Durante a construção do aparato experimental os aspectos de vácuo consumiram o maior tempo e recursos demandando mais atenção do que as outras quatro atividades.

Este sistema vem evoluindo dentro da disponibilidade de componentes e orçamentos e uma das primeiras versões foi abordada em (HAMANAKA, 2015).

A versão funcional está descrita na Figura 4.1, onde em A) o sistema de caracterização *FERP* montado na câmara esférica principal, em B) os sistemas de bombeio e em C) a câmara secundária com medidores de vácuo, *manifold* e válvulas para os gases de trabalho.



**Figura 4.1** – Concepção de vácuo do sistema *FERP* montado em duas câmaras de vácuo.  
**Fonte:** (HAMANAKA, 2015).

#### 4.1.1 Câmara secundária

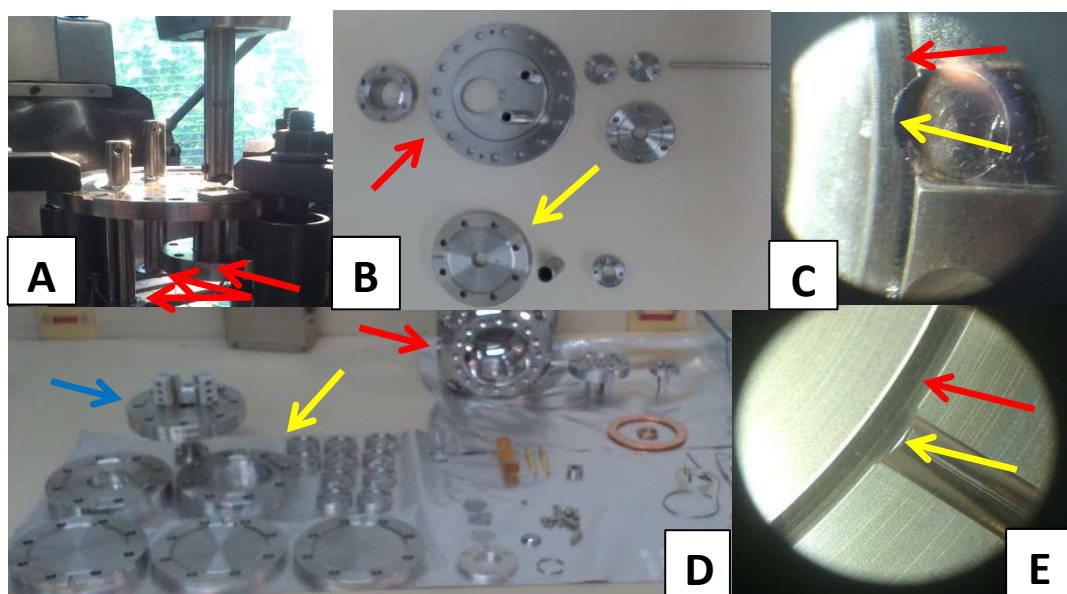
A câmara secundária é voltada para instrumentação de vácuo. Consiste em um tubo em aço inoxidável 304 com formato em “T” assimétrico com aproximadamente 3,5 litros de volume possuindo 3 flanges nas medidas CF150 (esquerda), CF63 (alto) e um flange fora das medidas padronizadas considerada CF132,5 (direita).

Ao flange CF150 foram montados os sistemas de bombeio para vácuo.

Com relação ao flange CF63 que estava fora do padrão, com espessura de 9,0 mm (especificado é 17,5 mm) e este encontrava-se empenado e com danos na face. Por ser crucial na conexão junto a câmara esférica principal, este flange foi substituído.

Ao flange CF132,5 foi montado outro flange com as mesmas dimensões utilizando um *gasket* usinado em alumínio. Inicialmente este flange continha outros três flanges montados, sendo um CF40 e dois KF16. Devido a problemas de qualidade nos flanges KF e CF onde foram constatados vazamentos e problemas mecânicos, estes foram substituídos por dois CF40 e um flange CF16. Aos novos flanges CF40 e CF16, foram conectados os medidores de pressão e linhas de entrada de gases de trabalho nitrogênio e argônio, denominado *manifold* de gases de trabalho.

Na Figura 4.2 são detalhados os reparos e fabricação de novos flanges realizados pela oficina mecânica do CTI, onde em A) flange CF132,5 sendo fresado para retirada dos KF e CF, B) tampa do flange CF132,5 (seta vermelha), CF63 (seta amarela) e componentes do sistema *FERP* prontos para soldagem, C) detalhe do CF63 com diversos problemas: faca ponteadada (seta vermelha) e rampa curta com vazamentos (seta amarela), D) CF63 da cabeça do *FERP* com cerâmicas (seta azul), janela *viewport* do CF63 (seta amarela), câmara esférica (seta vermelha) dentre outros componentes montados e limpos para utilização e E) faca polida e afiada (seta vermelha) e rampa longa com canal de testes para jato de hélio (seta amarela).



**Figura 4.2** – Reparos e fabricação de componentes para vácuo.

Todas as dificuldades técnicas anteriormente descritas devido à falta de padronização demandaram 9 meses de retrabalhos. Ao final foi possível a adição da câmara esférica principal à secundária e inclusão do sistema de caracterização *FERP*. Isto aumentou aproximadamente 50% o volume total da montagem de vácuo, de 3,2 para 4,5 L.

Anteriormente aos retrabalhos a pressão final estava situada na casa dos  $8,0\text{E}^{-06}$ , após a reconstrução a pressão final situou-se por volta de  $2,0\text{E}^{-08}$  Torr, mesmo dobrando o volume com a adição da câmara esférica e adição de acessórios como RGA, *FERP*, medidores, *manifold* de gases.



#### 4.1.2 Sistemas de bombeio de vácuo

Os sistemas de bombeio foram montados no flange CF150 da câmara secundária e conectados a bomba turbomolecular Leybold (CF150). Na saída da Leybold foi montada em série a turbomolecular Pfeiffer (KF25), na saída Pfeiffer (KF16) foi montada uma bomba de membrana. As bombas da Pfeiffer compõem um conjunto com controlador único mecânico/turbomolecular. A ideia inicial seria utilizar somente este conjunto devido às altas rotações, pressão final e facilidade de controle. Devido a indisponibilidade de um flange redutor CF150/KF25 da câmara secundária para a entrada da bomba KF25, foi utilizada a bomba Leybold que supriu tal problema e garantiu uma redução em torno de 2 a 3 ordens de magnitude na pressão final. As bombas disponíveis no laboratório e as especificações técnicas resumidas podem ser vistas na Tabela 8, a seguir:

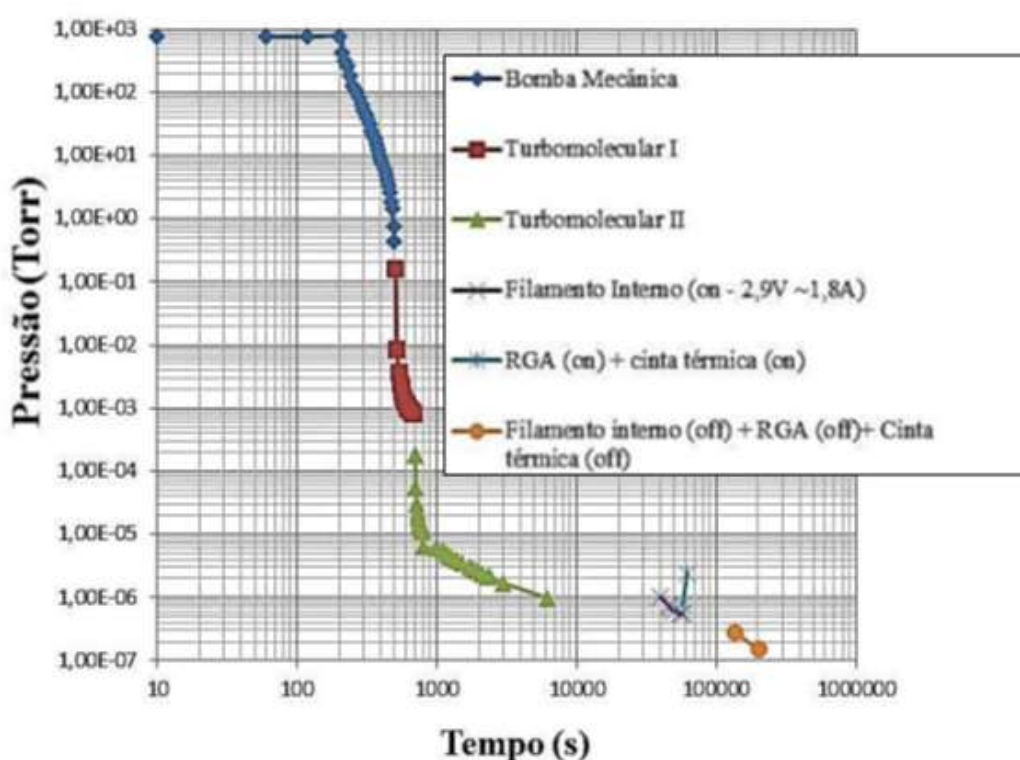
**Tabela 8** – Dados técnicos dos sistemas de bombeio utilizados no sistema *FERP*.

Bomba	Fabricante/ modelo	Padrão de entrada/saída	Capacidade de bombeio	Pressão final	Rotação
Pré vácuo Diafragma	Pfeiffer Vacuum MVP 006-4	KF25/filtro ½"	4,8 L/min (nitrogênio)	$\leq 1,5$ Torr	NA
Turbomolecular	Pfeiffer Vacuum HiPace 10	KF25/KF25	10,0 L/s (nitrogênio)	$< 3,75 \times 10^{-05}$ Torr	90.000 RPM
Turbomolecular	Leybold/TMP 361	CF150/KF25	360,0 L/s (nitrogênio)	$< 7,5 \times 10^{-11}$ Torr	45.000 RPM

Um gráfico típico de bombeio desde pressões atmosféricas até HV chamado de *pumpdown* pode ser visto na Figura 4.3 que indica qual o momento em que cada componente do sistema de vácuo foi acionado no experimento. O tempo típico para atingir as pressões base



de medida situa-se em torno de 3 horas, quando a pressão é estabilizada em torno de  $5,0\text{E}^{-07}$  Torr. Com o sistema Pfeiffer MVP006+Hipace10 a pressão é limitada por volta de  $5,0\text{E}^{-05}$  Torr, tornando o processo de emissão de elétrons instável. Ao ligar a turbomolecular Leybold TMP361 a pressão é reduzida entre 2 a 3 ordens de magnitude, estabilizando definitivamente a emissão de elétrons. Para a pressão base final em torno de  $2,0\text{E}^{-08}$  Torr é necessário acionar a fita térmica de 100 W durante 1 hora e aguardar por cerca de 8 horas para estabilização da pressão.



**Figura 4.3** – Curva de bombeio de vácuo do sistema *FERP*. **Fonte:** (HAMANAKA, 2015).

#### 4.1.3 Medidores de pressão para vácuo

No início da construção do sistema, apenas medidores usados e contaminados com resíduos de óleo e carbono estavam disponíveis para utilização. Estes foram limpos e recuperados, porém não operaram como esperado. Posteriormente foram adquiridos e utilizados dois controladores com medidores de pressão, um deles da fabricante Edwards Vacuum, modelo WRG-S-NW35 *autorange* composto por Pirani/catodo frio conjugado no mesmo corpo e em flange CF40 e o outro controlador da Agilent, modelo XGS-600 composto por 2 medidores

Pirani (KF16), 1 catodo frio (CF40) e um catodo quente (CF40). O catodo quente não foi utilizado nesta montagem. As especificações dos medidores de pressão estão descritas na Tabela 9.

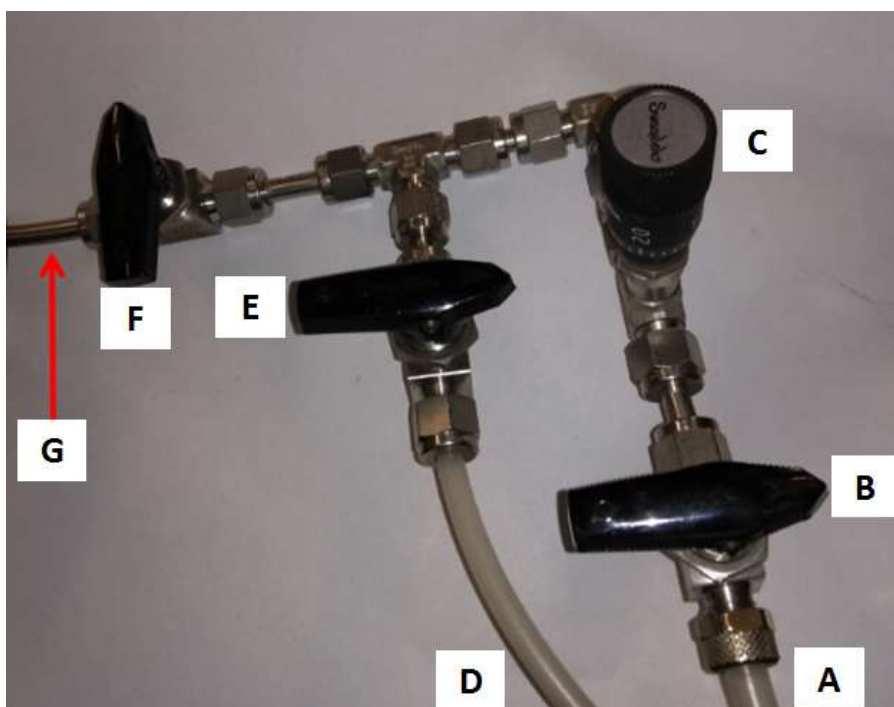
**Tabela 9** – Dados técnicos dos sistemas de medição de pressão utilizados no sistema *FERP*.

Controlador/ Modelo	Fabricante	Sensores	Modelo	Flange	Faixa de operação
Convencional por canal/ XGS-600	Agilent Instruments	2x Pirani	PVG-500 Pirani	KF16	750 até $3,75\text{E}^{-04}$ Torr
		Catodo frio	IMG-300	CF40	$1,0\text{E}^{-03}$ até $5,0\text{E}^{-11}$ Torr
		Catodo quente	UHV-24P ION	CF40	$1,0\text{E}^{-03}$ até $5,0\text{E}^{-12}$ Torr
Autorange/ Active Digital Widerange	Edwards Vaccum	Conjungado Pirani+Catodo frio	WRG-S- NW35	CF40	750 até $0,75\text{E}^{-10}$ Torr

#### 4.1.4 Entrada de gases de trabalho (*manifold* de gases)

Para a entrada de gases de trabalho, ou *manifold*, foi utilizada tubulação em aço inox de ¼” soldada em flange CF16 com conexões em dupla anilha e válvulas Swagelok.

O *manifold* é derivado em “T” sendo um lado composto por uma válvula de esfera e entrada para nitrogênio, e outro lado com 2 válvulas em série, sendo uma de esfera e outra de vazamento “*leakvalve*” para ajuste de plasma de argônio com pressões de  $1,0\text{E}^{-05}$  até  $1,0\text{E}^{+00}$  Torr. Este sistema pode ser visto na Figura 4.4, onde em A) entrada de gás argônio, B) válvula de esfera abre/fecha argônio, C) válvula de vazamento *leakvalve*, D) entrada de gás nitrogênio, E) válvula de esfera abre/fecha nitrogênio, F) válvula de esfera geral e G) saída do *manifold* para câmara de vácuo.



**Figura 4.4** – Linha de gases de trabalho, *manifold* de gases.

Quanto aos gases utilizados na câmara via *manifold*, o nitrogênio é fornecido por um *dewar* com pureza estimada em 99,999% sendo utilizado para arejar e purgar o sistema. A linha de argônio com 99,995% de pureza é proveniente de um cilindro e é utilizado para produzir plasma para limpeza da ponta metálica emissora. O *manifold* com as diversas válvulas pode ser visto na Figura 4.4.

#### 4.1.5 Câmara principal

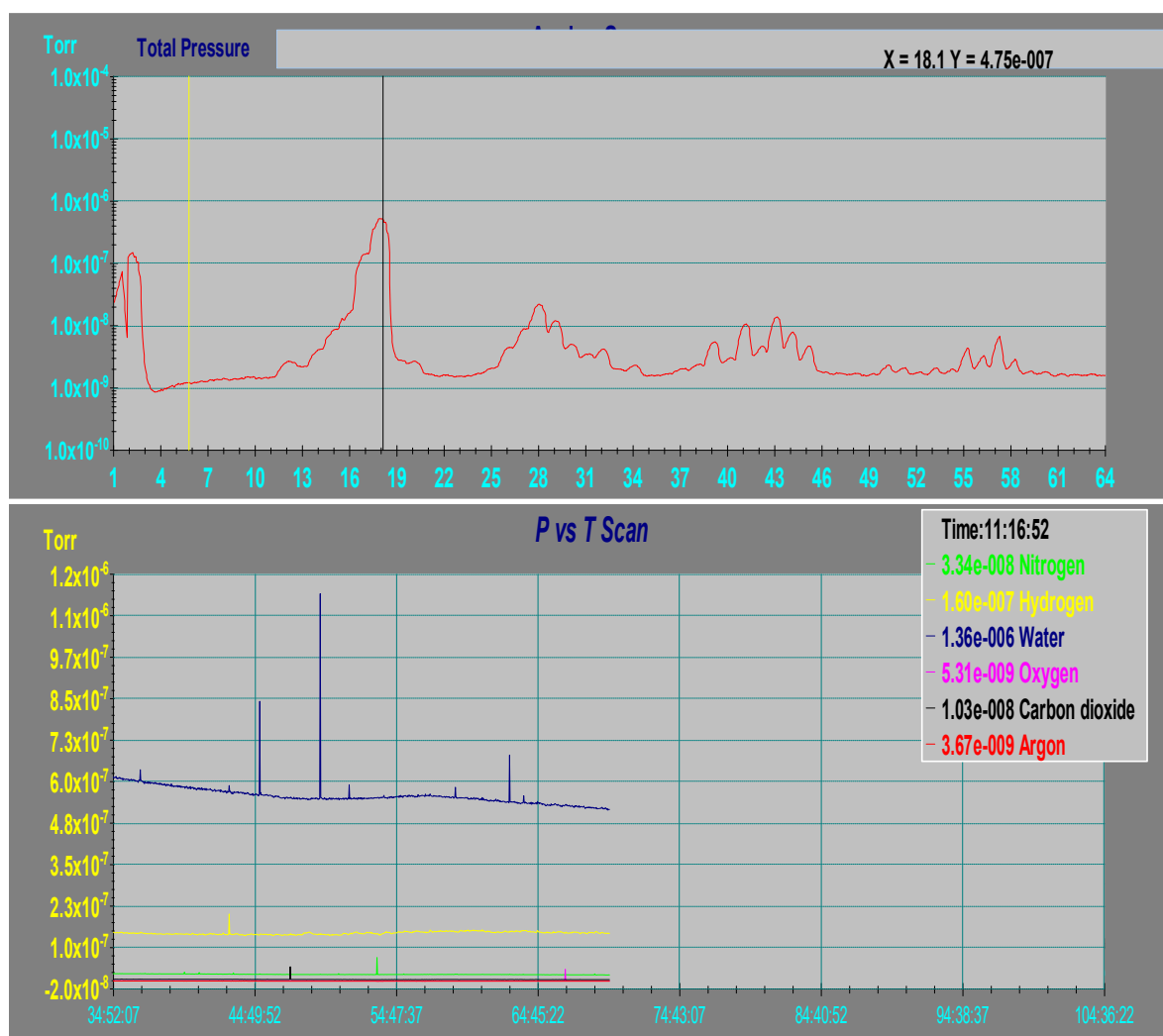
A câmara principal, ou esférica, foi assim designada por acomodar o instrumento *FERP* e posteriormente foi adicionado o analisador de gases residuais-RGA. É um componente comercial da Kimball Physics contendo seis flanges CF63 e oito flanges CF16 usinadas em aço 316L. Este tipo de aço é adequado para aplicações sensíveis a campos magnéticos onde existam trajetórias para feixes de elétrons sensíveis a estes campos. Esta câmara esférica foi cedida por colaboradores do departamento de Física do ICex/UFMG.

#### 4.1.6 Analisador de gases residuais (RGA)

Para monitoramento da qualidade da pressão no interior da câmara durante as inúmeras melhorias e desenvolvimentos foi essencial a utilização do RGA.

A Figura 4.5 mostra na parte superior o espectro em massa da câmara onde a linha vertical (preto) indica a pressão parcial em torno de  $5,0\text{E}^{-07}$  Torr das moléculas de água (massa 18), e hidrogênio com pressões residuais da ordem de  $1,0\text{E}^{-07}$  Torr, demais gases estão com pressões residuais da ordem de  $2,0\text{E}^{-08}$  Torr.

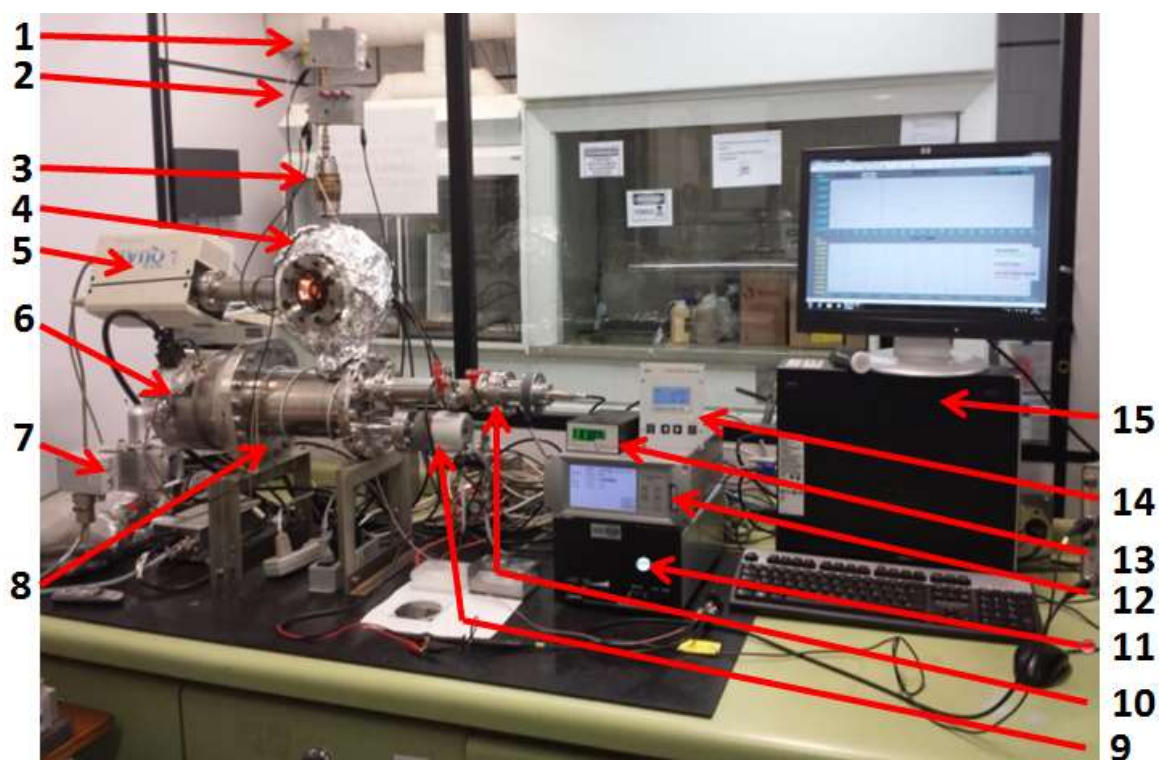
Na parte inferior o gráfico de Pressão x Tempo mostra as pressões de alguns gases e vapores de interesse (água, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono e argônio) medidos em período aproximado de 40 horas.



**Figura 4.5** – Espectro de massas obtido através de medidas realizadas pelo RGA (parte superior) e gráfico de pressões parciais de gases e vapores de interesse (parte inferior).

#### 4.1.7 Versão final do sistema *FERP*

A versão final do sistema *FERP* pode ser visualizada em detalhes na Figura 4.6, onde em 1) amplificador/*conversorIV*, 2) fonte de retardo de potencial, 3) passante linear para o ajuste de foco, 4) câmara principal, 5) RGA, 6) turbomolecular Leybold 360 L/s, 7) turbomolecular Pfeiffer, 8) câmara secundária, 9) sensor de pressão Edwards, 10) sensor catodo frio Agilent, 11) controlador turbomolecular Leybold, 12) controlador de pressão Agilent, 13) controlador de pressão Edwards, 14) controlador turbomolecular Pfeiffer, 15) computador para RGA.



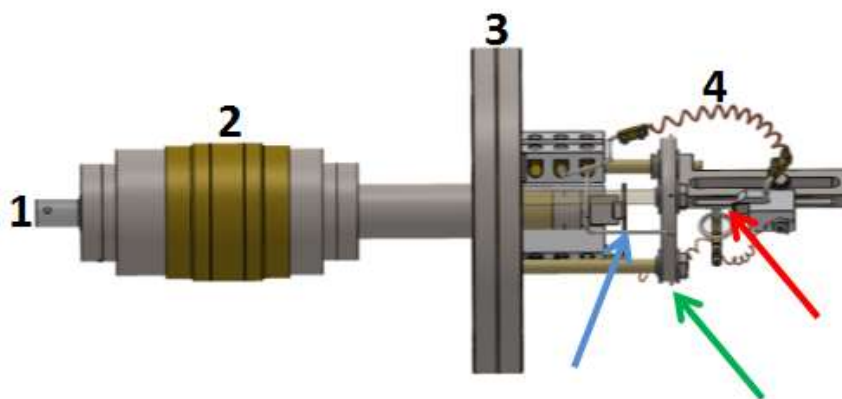
**Figura 4.6** – Visão geral do sistema para caracterização de filmes e emissores *FERP*.

A entrada e troca de amostras do sistema é realizada através do flange CF63, que possui uma janela de vidro para vácuo ao centro, *viewport*.

As câmaras receberam uma fita térmica de 100 W e foram envoltas em papel alumínio mantendo as temperaturas por volta de 50°C por irradiação do filamento do RGA sempre ligado. Este aquecimento dificulta a fixação de gases e vapores contaminantes na troca de amostras.

## 4.2 Sistema de caracterização elétrica de filmes finos ou emissores (Probe FERP)

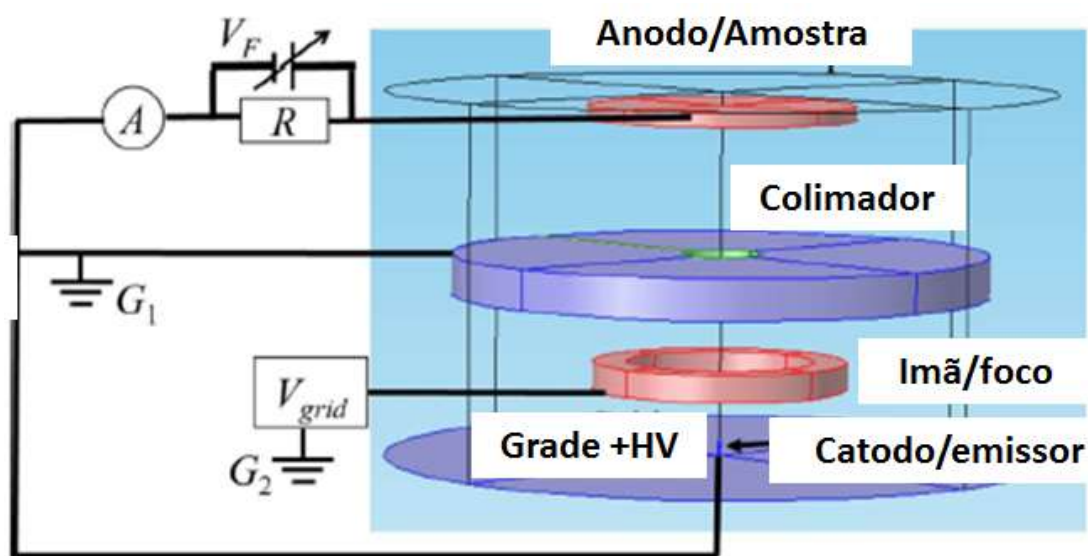
O desenvolvimento do sistema de caracterização elétrica de filmes finos ou emissores (*probe FERP*) envolveu a construção de um protótipo que evoluiu visando a superação de diversos problemas técnicos. A concepção do primeiro protótipo tendo como base um flange CF63 é visto na Figura 4.7, onde em 1) conector BNC de saída para *conversorIV*, 2) passante para ajuste de foco do feixe de elétrons na amostra, 3) flange base CF63, 4) componentes do *FERP* com emissor de elétrons (seta vermelha), grade de alta tensão (seta verde) e a amostra (seta azul).



**Figura 4.7** – Concepção funcional do protótipo *FERP*.

O *design* acima foi concebido para caracterização de filmes finos emissores de elétrons pela técnica “Método Curva de Aproximação-ACM” (MAMMANA, 2004) e posteriormente evoluiu com algumas modificações para operar como *FERP*. Instabilidades e problemas com a intensidade e focalização do feixe de elétrons na amostra, demandaram a evolução do sistema com a inclusão de um disco com colimador contendo um *pinrole* e um ímã anelar para intensificação e focalização do feixe de elétrons.

O diagrama esquemático do sistema *FERP* funcional atual pode ser visto na Figura 4.8 onde, elétrons são extraídos do **catodo** (ponta metálica) pelo potencial positivo aplicado a **Grade + HV**. Estes elétrons são focalizados pelo **ímã em formato de anel**, colimados pelo **disco** contendo *pinrole*, seguindo a trajetória até a **amostra** onde apenas penetram na superfície com correta aplicação do potencial  $V_F$  que representa a função trabalho do material da amostra.



**Figura 4.8** – Diagrama esquemático do sistema *FERP* final. **Fonte:** (HAMANAKA, 2016a).

A versão funcional do sistema *FERP* ficou composta por 4 componentes ou subpartes abaixo:

*I-Emissor de elétrons;*

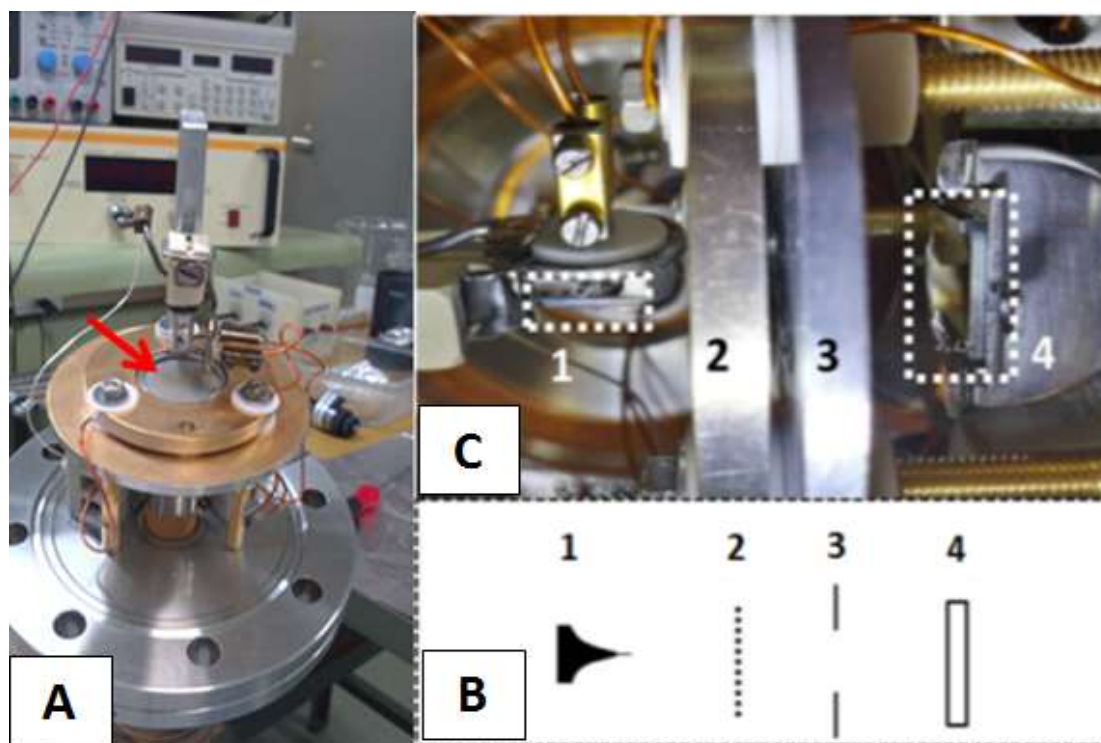
*II-Grade;*

*III-Focalização/colimador;*

*IV-Porta amostras.*

No aparato experimental estas 4 partes são mostradas no diagrama da Figura 4.9, onde em A) a visão em perspectiva da parte interna ao vácuo do *FERP*, com destaque para os discos dourados do colimador e grade (malha em inox, seta vermelha), em B) diagrama representativo com as 4 subpartes do sistemas com 1-catodo/emissor de elétrons, 2-grade, 3-focalizador/colimador e 4-porta-amostras, devidamente alinhados com a figura C) onde estas partes encontram-se destacadas no aparato experimental com novo porta-amostras carregado com filme fino de ouro.





**Figura 4.9** – Visão em perspectiva do *probe FERP* e subpartes internas.

Segue detalhamento das 4 subpartes componentes do sistema *FERP*.

*I – Emissor de elétrons:* Como catodos emissores ou fontes de elétrons (*electrons source*), são utilizadas pontas metálicas de fios de tungstênio afinadas por processos eletroquímicos que serão detalhados no tópico 4.3. Estas pontas são semelhantes às utilizadas em microscopia de tunelamento de elétrons-STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) e tem terminações, ou raio de curva de dezenas de nanômetros. Com raio de curvatura nestas escalas é possível realizar a emissão de elétrons com algumas centenas de volts (SINGER, 1977), iniciando em +350,0 V<sub>DC</sub> e durante as medidas em torno de +450,0 V<sub>DC</sub>, com correntes de emissão estabilizadas em 1,0  $\mu$ A. As pontas são fixadas em porta-pontas (*tipholder*) cerâmico e ajustadas a uma distância menor que 1,0 mm da grade. O porta-pontas é acessado externamente via passante BNC para vácuo. As pontas são eletricamente conectadas ao terra via resistor de 1,0 M $\Omega$ , responsável por proteção contra picos de corrente monitorando a corrente de emissão.

*II – Grade:* Trata-se de um disco com 50,0 mm (diâmetro) x 4,0 mm (espessura), usinado em alumínio, polido e metalizado com filme fino de 100,0 nm de espessura em ouro (para evitar oxidação), ao centro tem-se um orifício de 20,0 mm onde é fixada uma grade em aço inoxidável



com malha (*mesh*) de 40,0  $\mu\text{m}$ . Os elétrons da ponta metálica emissora sofrem tunelamento para o vácuo por emissão de campo devido ao alto potencial elétrico aplicado a grade com correntes típicas e estabilizadas de emissão são de 1  $\mu\text{A}$ . Estes elétrons são acelerados em direção a grade e uma reduzida parte dos elétrons entre 1,0 nA e 20,0 nA passam através da malha da grade continuando a trajetória em direção a próxima parte do sistema, o colimador.

*III – Focalização/colimador:* Trata-se de um disco eletricamente isolado da câmara, com 55,0 mm (diâmetro) x 4,0 mm (espessura), usinado em alumínio, polido e metalizado com 100,0 nm de espessura em ouro (proteção contra oxidação), ao centro existe uma furação de 20,0 mm onde são montados os colimadores contendo os *pinroles*, discos usinados em alumínio com furação ao centro de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; e 3,0 mm de diâmetro, sendo o melhor resultado obtido com *pinrole* de 2,0 mm. O conjunto focalizador/colimador é montado em peça mecânica única e foram montados no *FERP* devido à dificuldade de ajuste de foco do feixe de elétrons na superfície da amostra. Este disco faz contato elétrico externamente por meio de um passante BNC para vácuo, e é alimentado via fonte externa positiva de baixa tensão. Sobre este disco é fixado o ímã responsável por centralizar o feixe de elétrons, como uma lente de aumento, porém magnética. Diversos ímãs comerciais de terra rara de NeFeB, foram adquiridos e testados com intuito de melhorar a focalização. O melhor resultado foi com o ímã de diâmetros 15,0 mm (interno) x 17,0 mm (externo) x Espessura (1,0 mm) e possuindo aproximadamente 1,2 Tesla de intensidade de campo magnético ao centro, medido com gaussímetro FW Bell modelo 5180 no LNLS.

*IV – Porta-amostras:* O porta-amostras (*sample holder*) é acoplada em uma haste e conectada a um passante elétrico para vácuo tipo BNC, sendo este montado em um passante linear para vácuo com curso de 30,0 mm permitindo realizar o ajuste do foco variando a distância da amostra em relação ao Foco/Colimador. Este porta-amostras recebeu remodelação em relação ao apresentado por (HAMANAKA, 2015) sendo compatível com instrumentos científicos comerciais. Este BNC é a saída para a eletrônica responsável pela medida de função trabalho por meio de curva IV.

### 4.2.1 Aprimoramento no sistema “*PROBE FERP*”

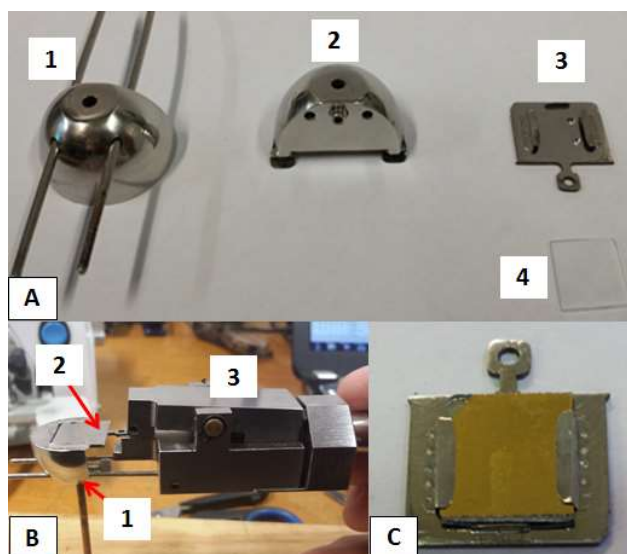
O sistema *FERP* vem evoluindo desde sua concepção original na qual foi realizada a prova conceitual e vem passando por importantes melhorias desde a versão apresentada por (HAMANAKA, 2015). Tais melhorias tornam a utilização do sistema amigável ao usuário, *user friendly* para operações no dia-a-dia, facilitando dentre outros aspectos, a troca de amostras, ajuste de foco e troca de pontas e reduzindo tempo de *set-up* do sistema.

#### 4.2.1.1 Aprimoramento no padrão do conjunto porta-amostras

Inicialmente as amostras utilizadas no sistema *FERP* para prova conceitual eram substratos de vidro possuindo dimensões de 25,0 mm x 25,0 mm x 1,0 mm. Sobre estes substratos foram evaporados filmes finos de diferentes materiais. Para o ajuste de foco era utilizado um substrato com as mesmas dimensões recobertos com filme de fósforo azul com espessura de 5,0  $\mu\text{m}$  (HAMANAKA, 2017). Este filme torna-se visível fosforescendo, quando a amostra é focalizada corretamente no feixe de elétrons. Um inconveniente deste porta-amostras residia no ajuste de foco com a “tela azul” para toda troca de amostra.

Por diversas razões, tais como padronização entre instrumentos, facilidade de troca de amostras, um sistema operando em UHV no futuro, foi desenvolvido e construído um novo sistema completo de porta-amostras. Este sistema é compatível com outros equipamentos científicos voltados para caracterização de materiais, tais como microscópios eletrônicos, de tunelamento, de força atômica, espectroscopia de fotoelétrons-XPS e difratômetros de raios-x.

O novo conjunto de porta-amostras pode ser visto na Figura 4.10, onde em A) 1-suporte porta-amostras (*sample holder*), 2-visão frontal do suporte, 3-porta-amostras (*sample plate*), 4-novo padrão de amostras de 10,0 mm x 10,0 mm x 1,0 mm, em B) 1-*sample holder*, 2-*sample plate*, 3-garfo de transferência (*transfer fork*), em D) porta-amostras com amostra de filme fino de ouro montada e pronta para medição. Na fabricação destes componentes foi utilizado apenas aço 316L e os *sample-plates* foram cortados a partir de uma chapa de aço com 1,0 mm de espessura, por cortesia do LNLS, Sr. João Costa e Prof. Ricardo Rodrigues.

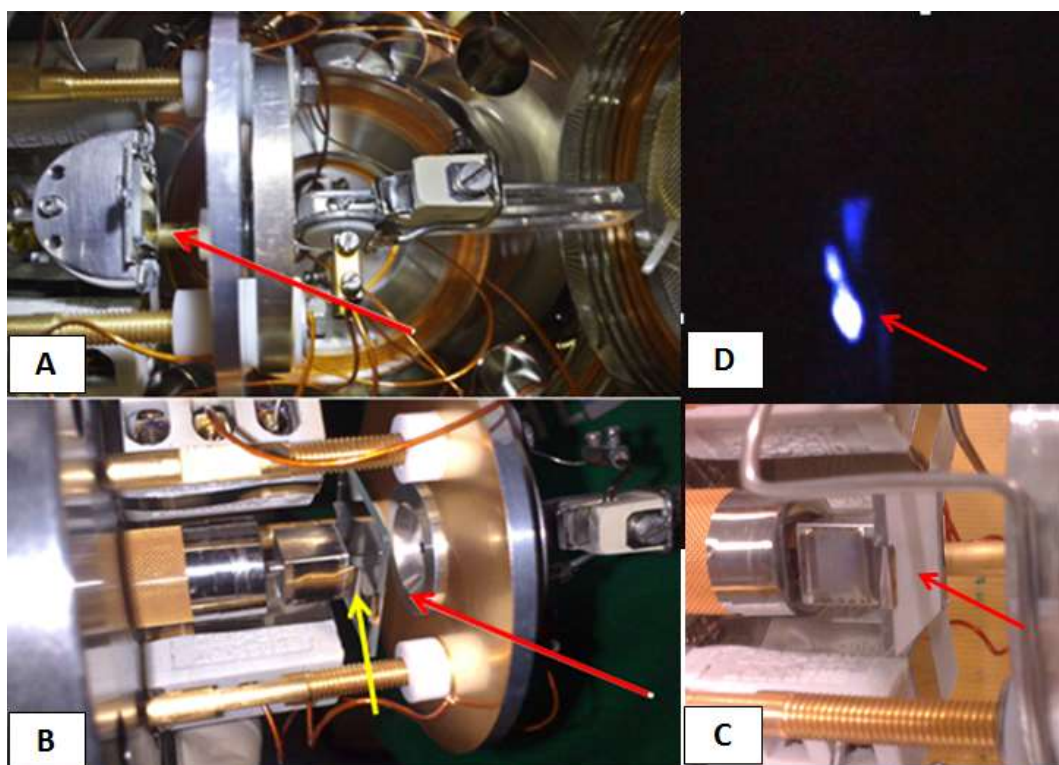


**Figura 4.10** – Novo conjunto de porta-amostras.

Com a introdução do novo sistema, o processo de ajuste tornou-se necessário apenas quando realizada troca de ponta emissora ou espessura de substratos, gerando ganhos em termos de reprodução, confiabilidade nas medidas e redução drástica do tempo de troca das amostras. Anteriormente eram investidos em torno de 20 minutos na troca de amostras, sendo reduzidos para 20 segundos com o novo sistema.

Dado o bom funcionamento e implementação deste padrão, a antiga câmara do FE recebeu também este porta-amostras tornando os dois sistemas construídos no CTI compatíveis entre si, bem como demais equipamentos comerciais.

A Figura 4.11 compara os dois sistemas porta-amostras montados na câmara de vácuo, em A) sistema novo com amostra (seta vermelha) montada próxima e paralela ao disco colimador, B) sistema antigo com as problemáticas e desalinhadas travas metálicas (seta amarela) onde se vê ao fundo o *pinrole* do colimador em alumínio, C) sistema antigo com tela de fósforo para o rotineiro alinhamento de foco, D) tela de fósforo (seta vermelha) durante o processo de alinhamento e ajuste da posição da amostra.



**Figura 4.11** – Comparação entre os sistemas de porta-amostras.

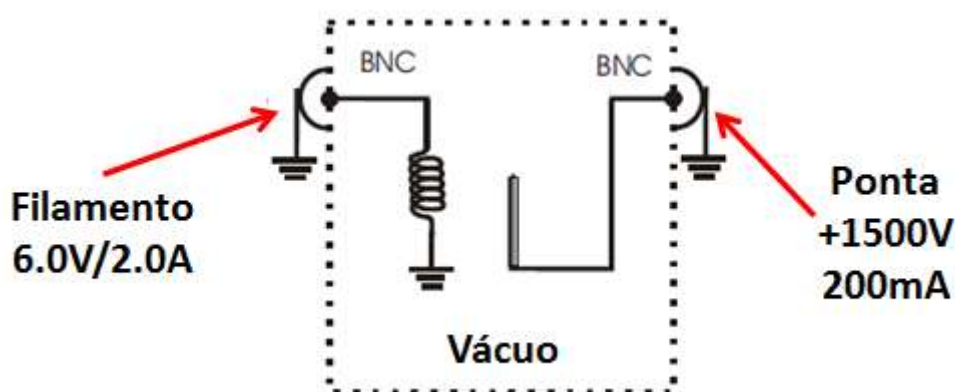
#### 4.2.1.2 Sistema de tratamento térmico de pontas emissoras

O sistema *FERP* descrito por (HAMANAKA, 2015) utilizava como emissores de elétrons, nanotubos de carbono-CNT soldados em pontas metálicas, tarefa manual empírica e complexa. Para esta versão do sistema *FERP* foram realizadas melhorias para utilização de pontas metálicas eletrocorroídas para microscopia tipo STM, sem adição de CNT.

Após o processo de obtenção das pontas metálicas (tópico 4.4) e anteriormente à utilização das pontas como emissoras, estas devem passar por um tratamento térmico a vácuo. Este tratamento visa a remoção de óxidos, resíduos bem como a cristalização do tungstênio na extremidade da ponta. Quando realizado corretamente este processo, a ponta torna-se mais fina (sem óxidos) e rígida, com raio de curvatura menor da ordem de algumas dezenas de nanômetros (MELMED, 1991), e como consequência reduz a tensão aplicada para emissão.

Para execução deste tratamento foi realizado o aprimoramento do sistema *FERP* com a adição de um sistema de feixe de elétrons, *electron beam*, no porta-pontas. A base do *electron beam* consiste em um filamento de tungstênio com 125,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 0,9 % de tório obtido comercialmente (Advent Research Materials, número de catálogo W6800). Este filamento possui 30,0 mm de comprimento e é enrolado com 12 espiras circulares com 1,0 mm

de diâmetro). Posteriormente é soldado em suporte cerâmico eletricamente isolado e compatível com vácuo utilizado em microscopia eletrônica. O diagrama elétrico desta montagem pode ser visto na Figura 4.12.

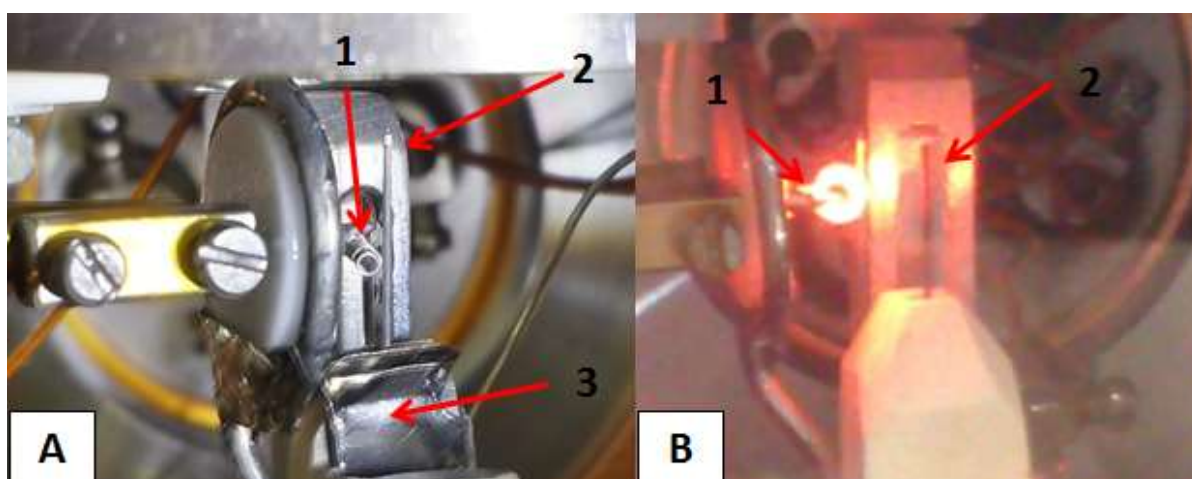


**Figura 4.12** – Diagrama esquemático do *electron beam* para tratamento térmico de pontas.

O procedimento para realização do tratamento térmico por *electron beam* é realizado através dos seguintes passos:

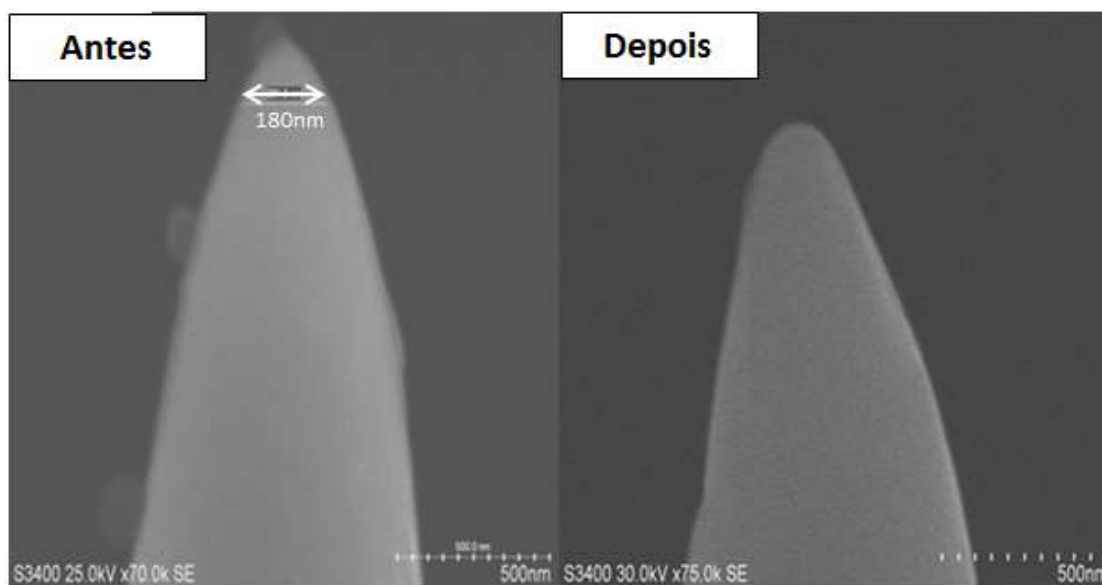
- i- Montagem de ponta a cerca de 1,5 mm de distância do filamento na câmara e realizado o bombeio até pressões da ordem de  $5,0E^{-07}$  Torr.
- ii- Ao chegar às pressões, o filamento é ligado a uma fonte de alimentação com cerca de 2,0 A, tornando-o incandescente como uma lâmpada. Aguarda-se cerca de 10 min até ocorrer equilíbrio das pressões na câmara e que os componentes internos do *electron beam* se aqueçam.
- iii- É aplicado um potencial positivo na ponta através de uma fonte de alta tensão (2,5 KV / 380,0 mA / 9500 VA) por apenas 10 s e então a fonte é desligada abruptamente.
- iv- O filamento é desligado e o processo é finalizado.

O processo de tratamento térmico das pontas pode ser visto na Figura 4.13, onde em A) 1-filamento de tungstênio em suporte cerâmico, 2-ponta de tungstênio nova e 3-suporte/contato elétrico da ponta, em B) 1-filamento ligado e 2-ponta no início do tratamento térmico.



**Figura 4.13** – Visão do *electron beam* para tratamento térmico das pontas.

Para validação do sistema de tratamento térmico por feixe de elétrons, *electron beam*, foram utilizadas as instalações de microscopia eletrônica de varredura-SEM no CCS/Unicamp. Um total de 5 pontas foram pré-selecionadas por microscopia óptica e posteriormente analisadas no SEM antes e após o tratamento térmico por *electron beam*. Como observado nas imagens de microscopia eletrônica da Figura 4.14 uma ponta antes do processo contendo resíduos diversos com carga elétrica acumulada, o que indica presença de contaminantes e óxidos e a mesma após o tratamento térmico onde mostrou-se isenta de resíduos em especial na terminação.



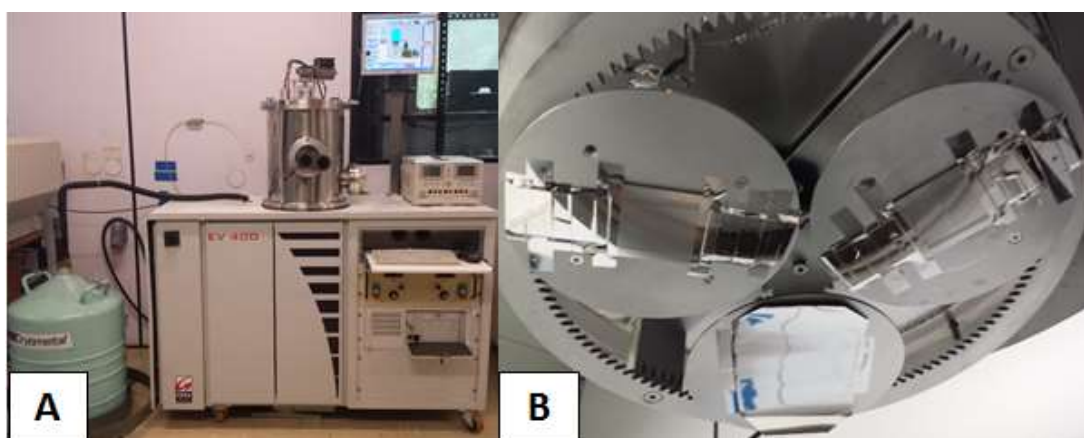
**Figura 4.14** – Ponta de tungstênio tratada termicamente por *electron beam* a vácuo.

### 4.3 FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS PARA VALIDAÇÃO DO SISTEMA

Para validação do sistema foram fabricadas amostras de filmes finos com função trabalho conhecidas e testadas experimentalmente com referências na literatura. Estes materiais disponíveis são essenciais no laboratório para fabricação de dispositivos optoeletrônicos OLEDs, sendo utilizados como contatos elétricos o alumínio, ouro e platina e como fornecedores de lacunas o cálcio e o bário. Estes possuem processos de deposição estabelecidos no CTI Renato Archer. Para a platina a deposição foi realizada externamente ao CTI, no CNPEM/LNNano.

Como substratos para estes filmes finos foram utilizados vidro (*soda lime*) de laboratório com as dimensões padronizadas de 10,0 mm x 10,0 mm x 1,0 mm. Estes substratos foram preparados por procedimento padrão (lavagem com detergente Extran 5%, acetona a 60°C, enxágue em água deionizada no ultrassom e posterior secagem em nitrogênio).

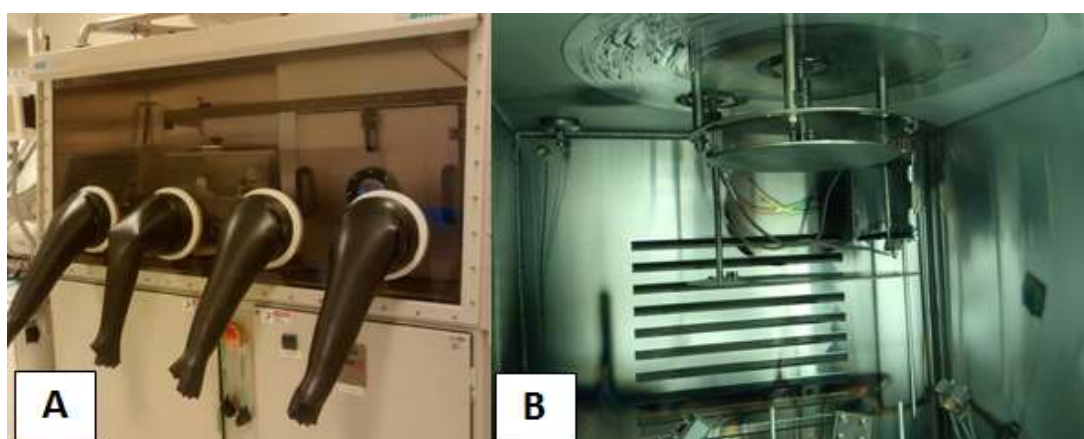
Após preparação dos substratos os materiais foram depositados utilizando a técnica de evaporação térmica a vácuo. Para alumínio e ouro o sistema de deposição utilizado foi o EV400 mostrado na Figura 4.15, onde em A) sistema de deposição EV400, em B) câmara EV400 aberta com amostras montadas no planetário.



**Figura 4.15** – Sistema de deposição EV400.



Para bário e cálcio, o sistema de deposição utilizado foi o da Glovebox MBraun, mostrado na Figura 4.16 onde, em A) sistema de deposição Glovebox MBraun, em B) câmara de deposição aberta, em atmosfera inerte, mostrando o planetário. As amostras de platina foram depositadas no laboratório aberto da Instituição CNPEM/LNNano utilizando o sistema de pulverização catódica, *sputtering* AJA International Inc.



**Figura 4.16** – Sistemas de deposição Glovebox da MBraun.

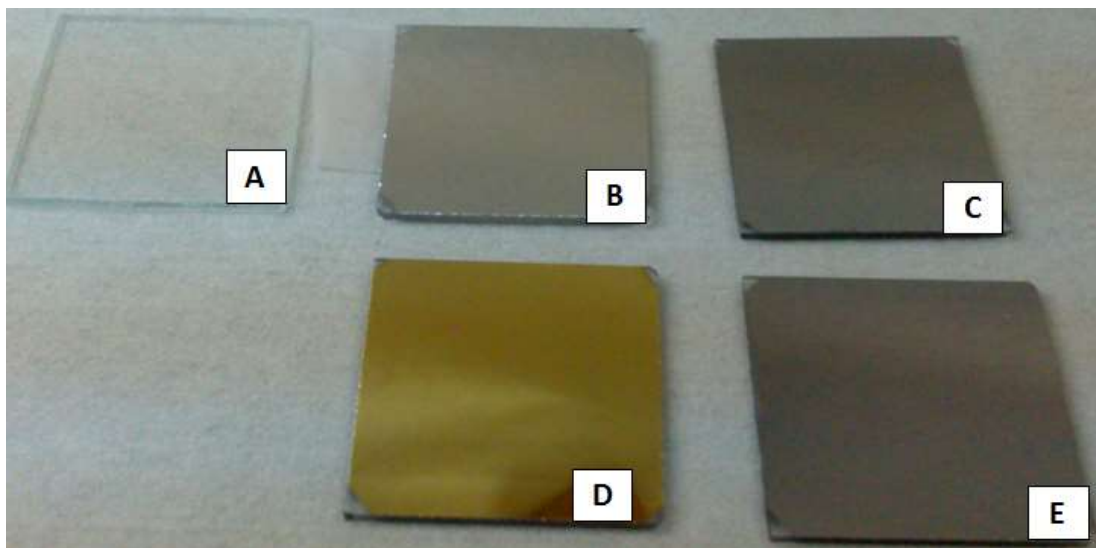
A Tabela 10 mostra as especificações técnicas dos materiais metálicos utilizados na fabricação das amostras padrão.

**Tabela 10** – Dados dos materiais e métodos para fabricação de amostras no sistema *FERP*.

Material	Pureza (%)	Fornecedor	Deposição	Espessura filme (nm)	Local
Alumínio	99,999	Kurt Lesker	Térmica a vácuo	100	CTI
Ouro	99,999	Kurt Lesker	Térmica a vácuo	200	CTI
Bário	99,99	Sigma Aldrich	Térmica a vácuo	200	CTI
Cálcio	99,50	Kurt Lesker	Térmica a vácuo	200	CTI
Platina	99,98	AJA	Sputtering	65	LNNano



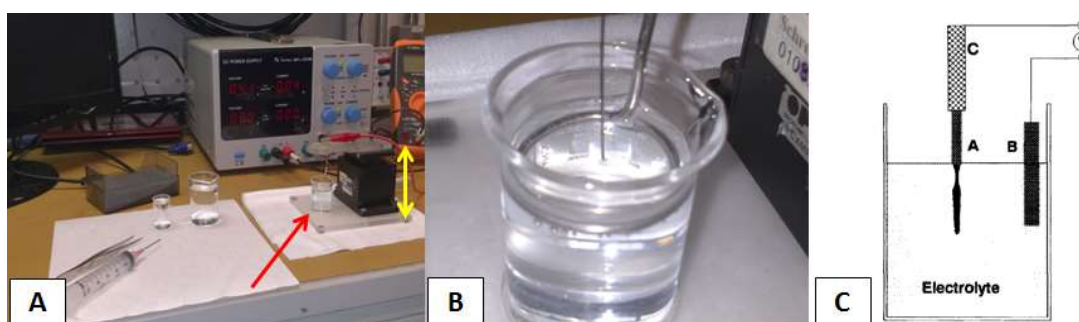
A Figura 4.17 mostra exemplos de amostras padrão depositadas nos substratos 10,0 mm x 10,0 mm x 1,0mm, sendo em A) substratos limpos, em B) platina, em C) e E) alumínio e D) ouro. As amostras de bário e cálcio não foram fotografadas devido à alta afinidade destes materiais com a água, evitando o contato com o ar atmosférico.



**Figura 4.17** – Amostras utilizadas para validar o sistema.

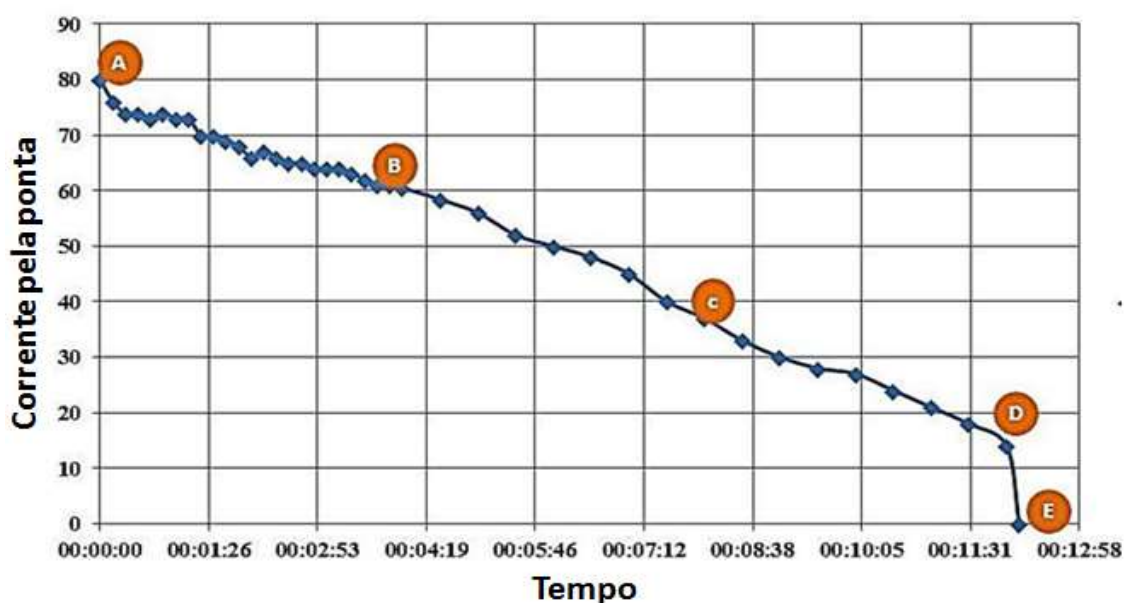
#### 4.4 FABRICAÇÃO DE PONTAS EMISSORAS DE TUNGSTÊNIO

Um ponto essencial ao sistema *FERP* são as pontas metálicas responsáveis pela emissão de elétrons. As pontas foram feitas a partir de fios comerciais de tungstênio (Advent Research Materials, número de catálogo W5582) com 0,38 mm de diâmetro e 99% de pureza. Os fios são corroídos em uma solução eletrolítica utilizando a montagem com a célula eletroquímica construída exclusivamente para este processo e mostrada na Figura 4.18, onde A) aparato de fabricação de pontas de tungstênio (seta vermelha) com micrômetro para ajuste da altura/profundidade para o fio (seta amarela), em B) detalhe do *becker* com solução e fio posicionado para corrosão, e em C) diagrama mostrando o processo de corrosão. (MELMED, 1991). O eletrólito é composto de 16% em massa de hidróxido de potássio-PA (KOH) dissolvido em água deionizada.



**Figura 4.18** – Montagem com célula eletroquímica para corrosão das pontas de tungstênio.

Na montagem um fio de tungstênio de 400,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro é polarizado positivamente por uma fonte de tensão e o polo negativo é ligado a um anel de aço inoxidável. Enquanto o anel de inox é parcialmente submerso na solução de KOH, o fio é mergulhado cerca de 7,0 mm de profundidade com ajuste por micrômetro. A fonte de alimentação é ligada com uma tensão máxima de 2,5 V, gerando inicialmente uma corrente de aproximadamente 100,0 mA (monitorada por multímetro). Esta corrente decresce linearmente por cerca de 15 min até ocorrer um transiente com a queda da parte submersa do fio indicando o fim do processo, vide Figura 4.19. Quando o transiente ocorre, *drop-off*, o fornecimento de energia deve ser interrompido imediatamente e a parte superior do fio, com a ponta cuidadosamente cortado.

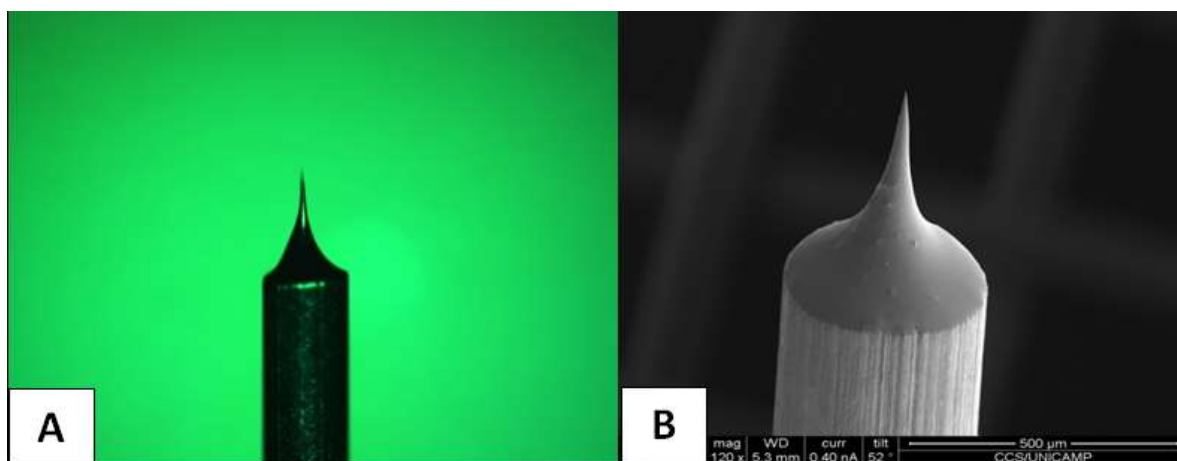


**Figura 4.19** – Corrente aplicada para corrosão da ponta x tempo. **Fonte:** (HAMANAKA, 2016a).

Após a etapa de corrosão, as pontas devem ser lavadas para retirada do eletrólito e então é realizado o enxágue em água deionizada e isopropanol com cinco mergulhos alternados e consecutivos (sendo o último de isopropanol) perpendicularmente aos meniscos dos respectivos *beckers*.

As pontas devem ser guardadas em posição vertical com a extremidade voltada para cima visando a proteção contra choques mecânicos.

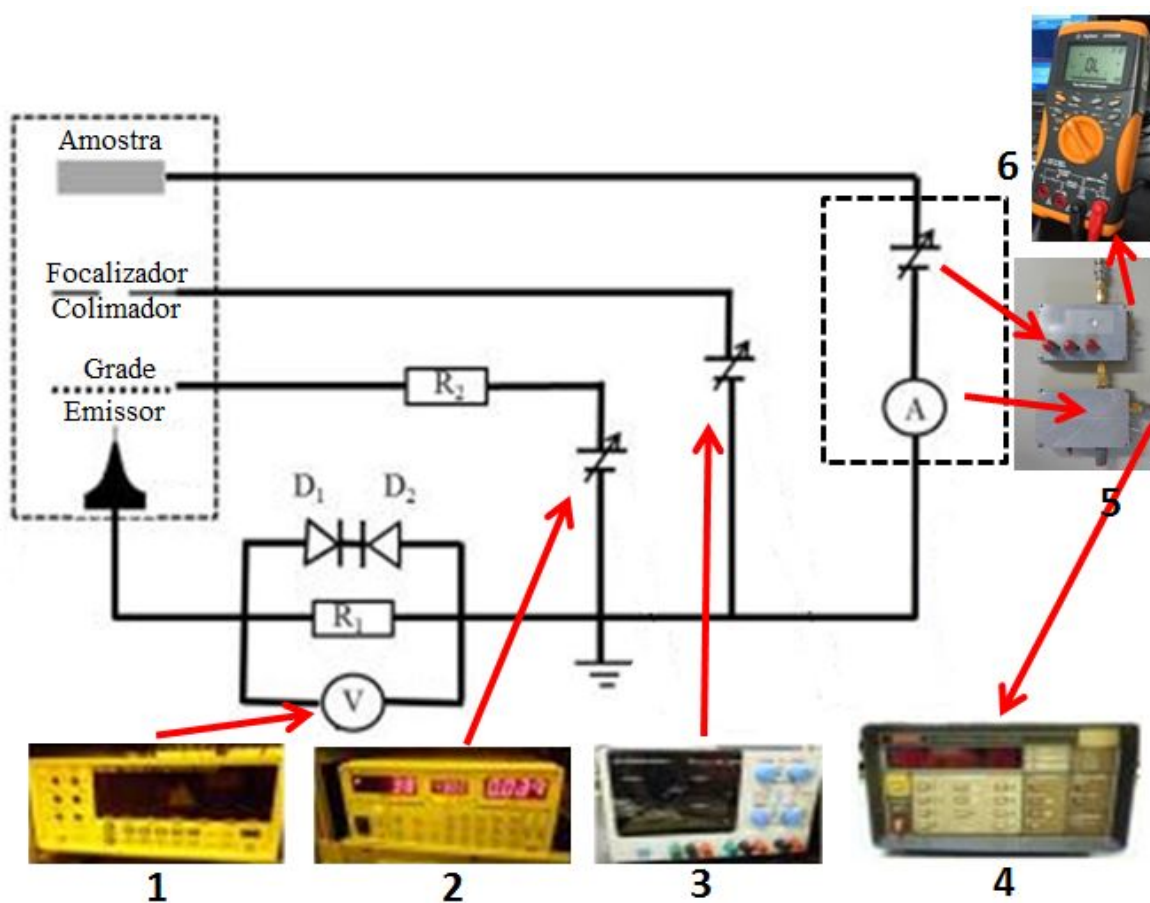
Para estabelecimento do processo, as pontas foram analisadas e selecionadas por meio de microscopia óptica e as melhores por microscopia eletrônica de varredura MEV no laboratório CCSNano da Unicamp. Na Figura 4.20 em A) aumento de 25x e em B) aumento de 120x de uma ponta de tungstênio com aspecto considerado ótimo, isto é, o valor da razão de aspecto, *aspect ratio*, (altura ÷ largura) ser aproximadamente 1.



**Figura 4.20** – Microscopias óptica e eletrônica para seleção de pontas emissoras de tungstênio.

#### 4.5 DESENVOLVIMENTO DE ELETRÔNICA PARA AS MEDIDAS ELÉTRICAS

Além dos sistemas e controles para vácuo, o *FERP* utiliza equipamentos de bancada comuns para funcionamento, extração dos elétrons por FE e traçar a curva IV da qual é extraída a função trabalho. No diagrama elétrico da Figura 4.21 estes instrumentos de bancada são identificados e posicionados no emissor, grade, focalizador/colimador e amostra.



**Figura 4.21** – Diagrama esquemático de instrumentos utilizados para realização das medidas no sistema *FERP*.

1-Multímetro modelo DMM4050, Tektronix. Mede a corrente de emissão pela ponta, por meio da tensão medida no resistor  $R_1$  de  $1\text{M}\Omega$ , utilizado como limitador de corrente.

2-Fonte de tensão 5000 V/25 W, modelo PS350, SRS. Fornece a tensão no disco da grade;

3-Fonte de tensão 30 V/3,0 A, modelo MPL3303, Minipa. Fornece a tensão aplicada ao disco do focalizador/colimador;

4-Eletrômetro modelo 517, Keithley. Mede a tensão DC aplicada à amostra para obtenção da curva IV;

5-Conjunto amplificador + fonte DC (*conversorIV* + fonte DC) construído para o FERP. Aplica a tensão e mede a corrente para obtenção da curva IV;

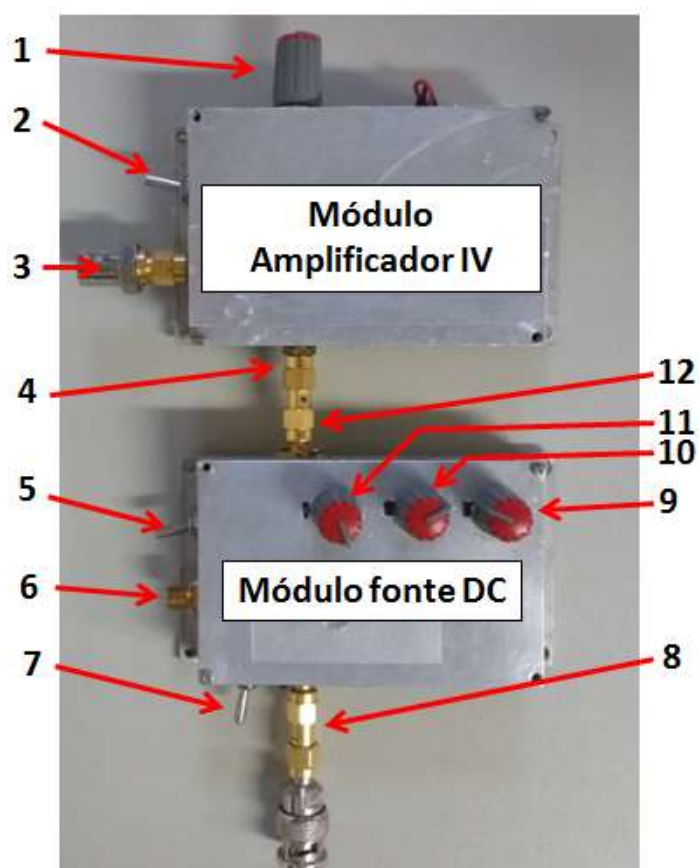
6-Multímetro DM1224B, Agilent. Mede a tensão do amplificador responsável por converter a corrente que passa pela amostra para obtenção da curva IV.

O conjunto de instrumentos 1, 2 e 3 são utilizados para gerar os elétrons e compõem a parte de emissão por campo. O conjunto de instrumentos 4, 5 e 6 são os responsáveis pelo levantamento da curva IV da qual se extrai a função trabalho da amostra.

Inicialmente apenas o eletrômetro Keithley 517 foi utilizado para a realização direta da medida IV (aplicar tensão/medir corrente) com a utilização da fonte de tensão interna deste instrumento, ele apresentou alguns problemas de medida da corrente, como por exemplo, instabilidades, ruídos de leitura e problemas com aterramento.

Com a impossibilidade de utilização do Keithley 517 foi desenvolvido e construído o conjunto amplificador de transimpedância, ou *conversorIV*, com uma fonte de alimentação ajustável na entrada. O amplificador possui ganho de  $10^8$  V/A e converte sinais de corrente em tensão. A fonte de tensão é estabilizada permitindo o ajuste de tensões sobre a amostra entre 0,0 e 12,0 V. Na saída do amplificador/*conversorIV* é conectado o multímetro DM1224B para leitura da corrente que circula pela amostra. O Keithley 517 é ligado à fonte regulada para leitura da tensão aplicada na amostra. Destes instrumentos é obtida a leitura da curva IV de onde se extrai a função trabalho do material componente da amostra.

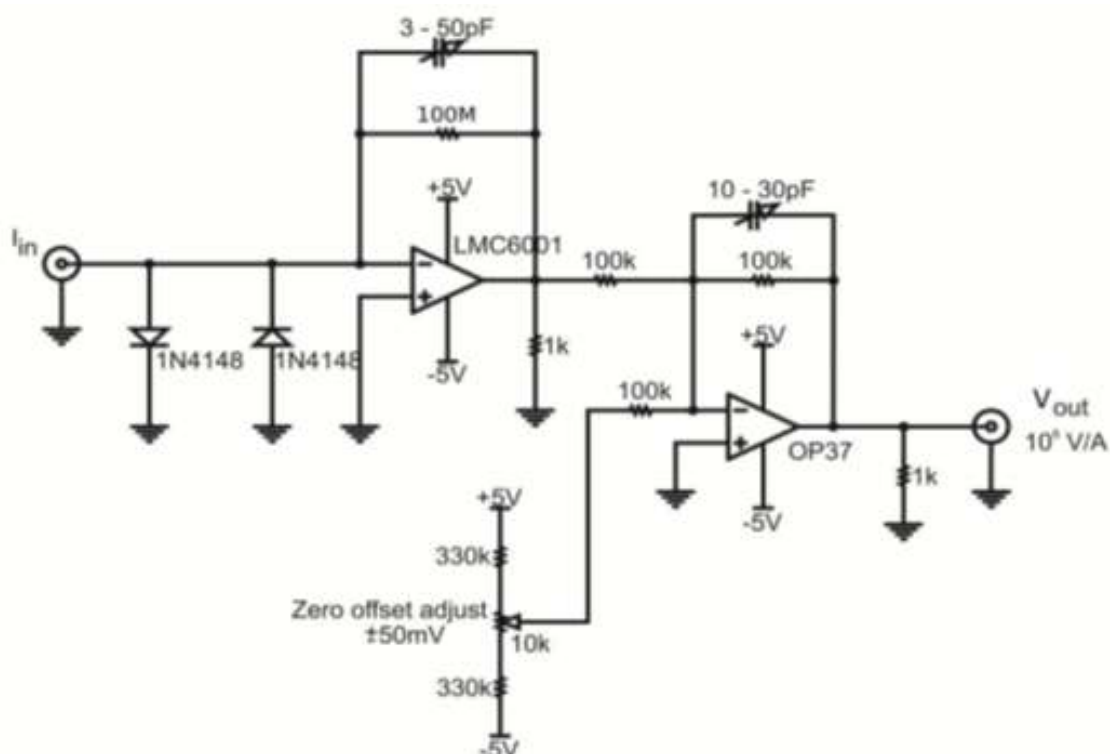
Devido ao alto ganho do amplificador/*conversorIV* os conjuntos *conversorIV* + fonte são construídos em caixas blindadas e conectados diretamente na câmara de vácuo com passante BNC para vácuo, sem a utilização de cabos. Tal procedimento evita a captação de ruídos eletromagnéticos e variação na leitura dos sinais medidos por movimentação dos cabos. A Figura 4.22 mostra e detalha o conjunto amplificador/*conversorIV* + fonte de alimentação onde em 1-ajuste de offset, 2-liga/desliga, 3-leitura da corrente na amostra, 4-entrada do amplificador, 5-liga/desliga, 6-leitura da tensão aplicada na amostra, 7-chave para leitura de tensão, 8-entrada para câmara de vácuo, 9-ajuste de 0-12 V, 10-ajuste de 0-1,2 V, 11-ajuste de precisão de 0-0,12 V, 12-saída para amplificador.



**Figura 4.22** – Conjunto amplificador/*conversorIV*.

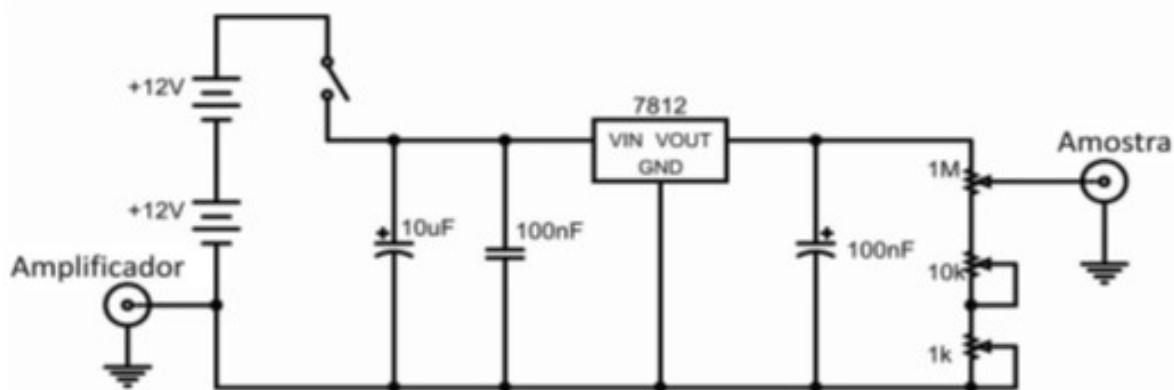
O diagrama elétrico da Figura 4.23 mostra o amplificador/*conversorIV*. A faixa de operação de correntes vai desde 1,0 pA até 50 nA (saturação em 5,0 V na saída) com ruído médio na faixa de 0,5 pA. Visando evitar ruídos, o amplificador/*conversorIV* e multímetro DM1224B são alimentados por baterias.

O desenvolvimento deste amplificador/*conversorIV* resultou em uma publicação que consta no Apêndice III.



**Figura 4.23** – Diagrama elétrico do amplificador/conversor *IV*.

No diagrama elétrico da Figura 4.24 tem-se a fonte de alimentação que é flutuante em relação ao terra. A fonte é regulada e ajustável entre 0,0 e 12,0 V, permitindo variar a tensão aplicada sobre a amostra por meio de 3 botões de ajustes de 0,0 a 12,0 V; 0,0 a 1,2 V e de 0,0 a 0,12 V. A leitura da tensão é realizada pelo Keithley 517.



**Figura 4.24** – Diagrama elétrico da fonte regulada usada para aplicação de tensão na amostra.

## 4.6 MEDIDAS ELÉTRICAS DE FUNÇÃO TRABALHO

### 4.6.1 Método para realização das medidas das curvas IV nas amostras

Considerando que se tem uma amostra carregada dentro do sistema, com uma ponta emissora pronta e testada para as medidas, deve-se seguir os passos resumidos abaixo para realização do levantamento da curva IV. Desta curva se extraem as informações para obtenção da função trabalho das amostras.

- i-* Introdução de amostra na câmara de vácuo, ligar bombas Pfeiffer.
- ii-* Aplicar plasma na amostra (ver apêndice IV).
- iii-* Aguardar 10 minutos e ligar bomba Leybold.
- iv-* Aguardar a pressão atingir ao menos  $5,0\text{E}^{-07}$  Torr, aguardar entre 2 e 3 horas.
- v-* Ligar ao menos 30 minutos antes das medidas amplificador/*conversorIV* e demais instrumentos de leitura visando estabilização térmica e elétrica.
- vi-* Zerar tensão *off-set* no amplificador/*conversorIV*.
- vii-* Ligar fonte PS350 e ajustar a corrente de emissão de elétrons, em 0,001 mA, recomenda-se que a tensão esteja entre 350 e 550 V no máximo.
- viii-* Testar a atração de elétrons e a circulação de corrente pela amostra via amplificador/*conversorIV* elevando no módulo fonte DC, a tensão até 9,0 V, estando operacional zerar a tensão nesta fonte novamente.
- ix-* Verificar a existência de corrente pela amostra (com módulo de fonte em 0,0 V), caso afirmativo, ajustar a tensão DC no disco colimador, a tensão não deverá ser maior que  $+2,0\text{ V}_{\text{DC}}$ .
- x-* Antes de iniciar a medida, anotar as pressões na câmara, tensão e corrente de emissão, e tensão no disco colimador.
- xi-* Levantar a curva IV pela amostra de 0,0 a 9,0 V com passos de 0,5 V.  
NOTA: Para cada passo aguardar 30 s para estabilização das tensões e correntes.
- xii-* Terminado o levantamento das curvas, zerar os controles do módulo de fonte, desligar amplificador/*conversorIV* e somente depois desligar a fonte de emissão de elétrons para evitar danos no amplificador/*conversorIV*.

Os passos básicos acima normalmente demandam por volta de 30 minutos por amostra.

Nota: O módulo amplificador mede correntes até 50 nA, multiplicado pelo ganho de  $10^8\text{ V/A}$  gera uma tensão no multímetro Agilent DM1224 de 5,0 V. Esta é a tensão de saturação do amplificador/*conversorIV*.



Ao contrário das pontas emissoras com CNT, as de tungstênio puro podem ter vida útil de 2 semanas ou até alguns meses, conforme utilização e cuidados com as correntes de emissão que não devem ultrapassar 0,002 mA. As tensões de emissão/aceleração não devem ser maiores que 650 V. Ajustes em que a tensão de aceleração seja superior podem ser um indício que a vida útil da ponta de tungstênio chegou ao fim, sendo necessária sua substituição.

NOTA: Ajustes de tensões elevados fornecem excesso de energia aos elétrons que acabam por colidir com a amostra sem o retardo de potencial. Quando isto ocorre, são detectadas correntes na amostra sem aplicação de quaisquer tensões no módulo de fonte do sistema IV.

#### 4.6.2 Coleta de dados para validação do sistema *FERP*

Como relatado no tópico 4.3, foram fabricadas uma série de amostras de filmes finos para validação do sistema que estão expressas na Tabela 11.

O método utilizado foi o levantamento de curva IV como descrito em 4.6.1.

Um importante pré-requisito para início das medidas é o levantamento das curvas IV apenas quando as pressões sejam iguais ou inferiores a  $7,5\text{E}^{-07}$  Torr. Este procedimento visa garantir a estabilização das correntes de emissão de elétrons.

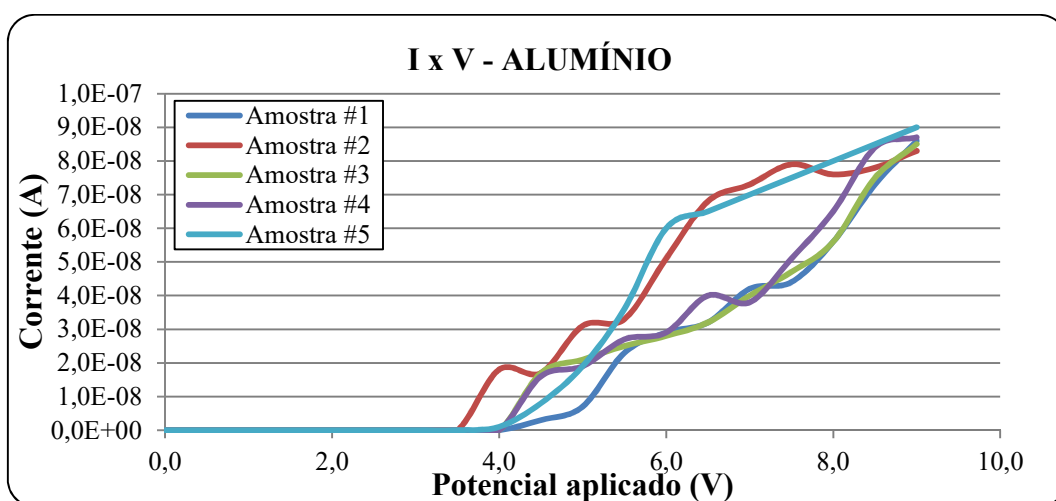
**Tabela 11** – Quantidade de amostras medidas pelo sistema *FERP*.

Material	Quantidade de Amostras
Alumínio	5 amostras
Bário	3 amostras
Cálcio	3 amostras
Ouro	5 amostras
Platina	4 amostras

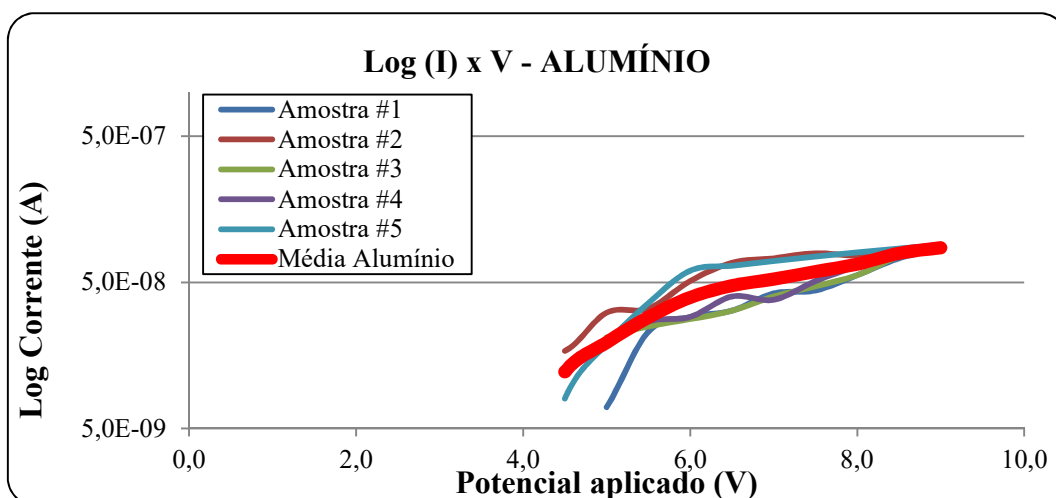
Para obtenção do potencial equivalente ao valor da função trabalho, na qual se inicia o processo de circulação de elétrons da nuvem para as amostras, utilizou-se como critério o ponto onde a corrente seja superior a 100 pA com comportamento exponencial (Singer, 1977). Visando facilitar a observação de uma tendência, as curvas IV foram também plotadas em escala Log (I) x V.

Portanto serão mostradas as curvas IV bem como curvas Log (I) x V, onde foi adicionada uma linha com a média dos valores experimentais para esta última.

As Figura 4.25 e Figura 4.26 são referentes as 5 amostras de alumínio:

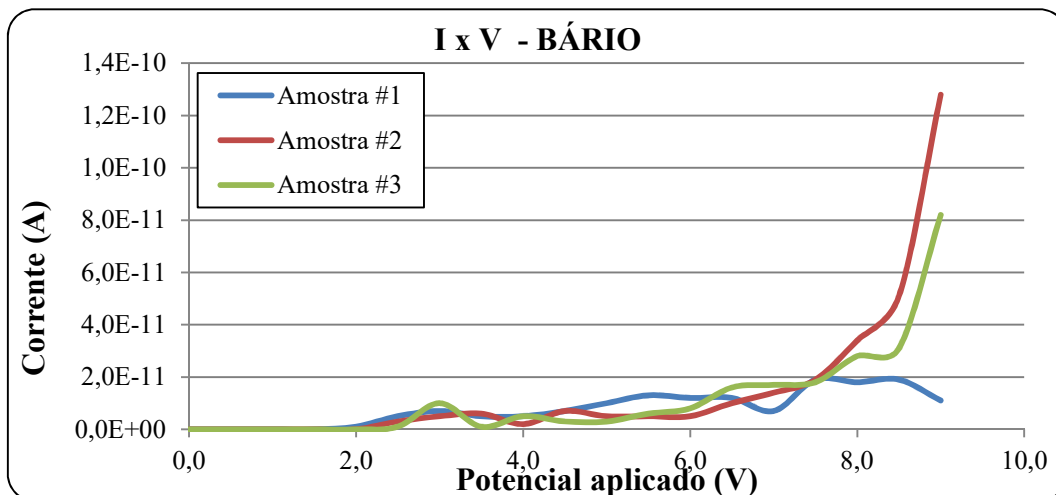


**Figura 4.25** – Curva IV para as 5 amostras de alumínio.

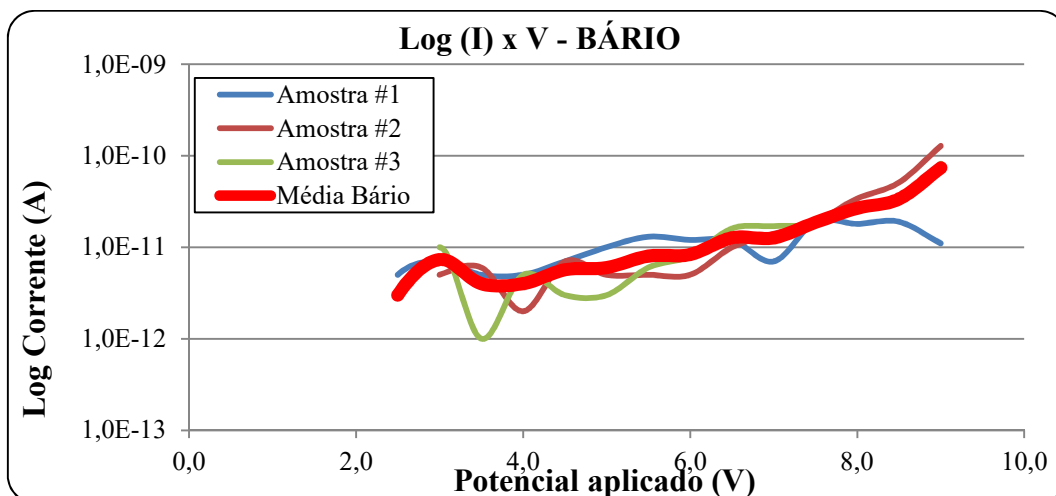


**Figura 4.26** – Curva Log (I) x V para as 5 amostras de alumínio, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.

As Figura 4.27 e Figura 4.28 são referentes as 3 amostras de bário:

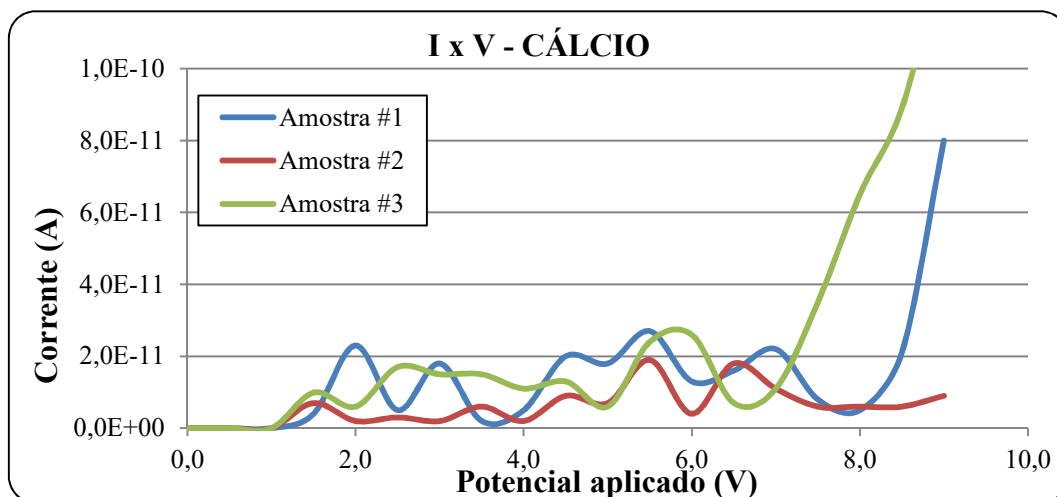


**Figura 4.27** – Curva IV para as 3 amostras de bário.

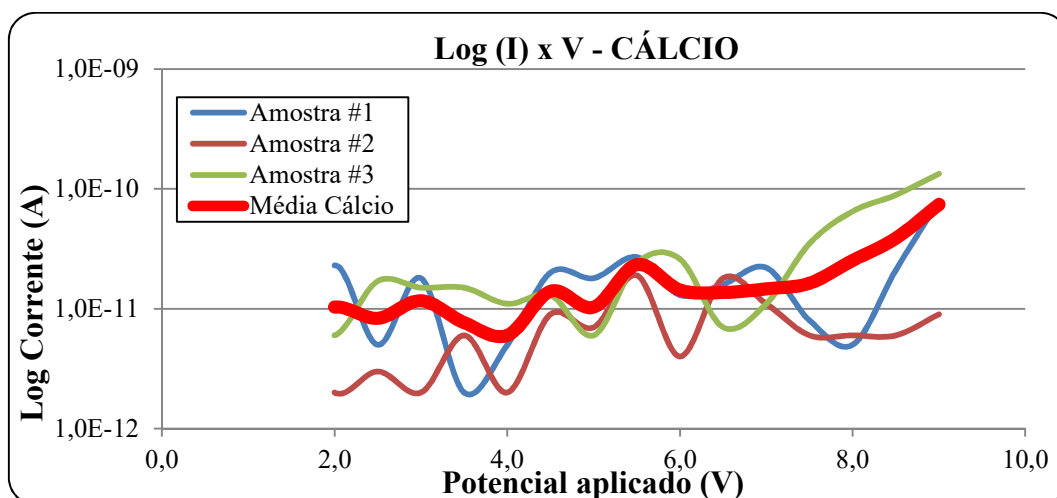


**Figura 4.28** – Curva Log (I) x V para as 3 amostras de bário, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.

As Figura 4.29 e Figura 4.30 são referentes as 3 amostras de cálcio:

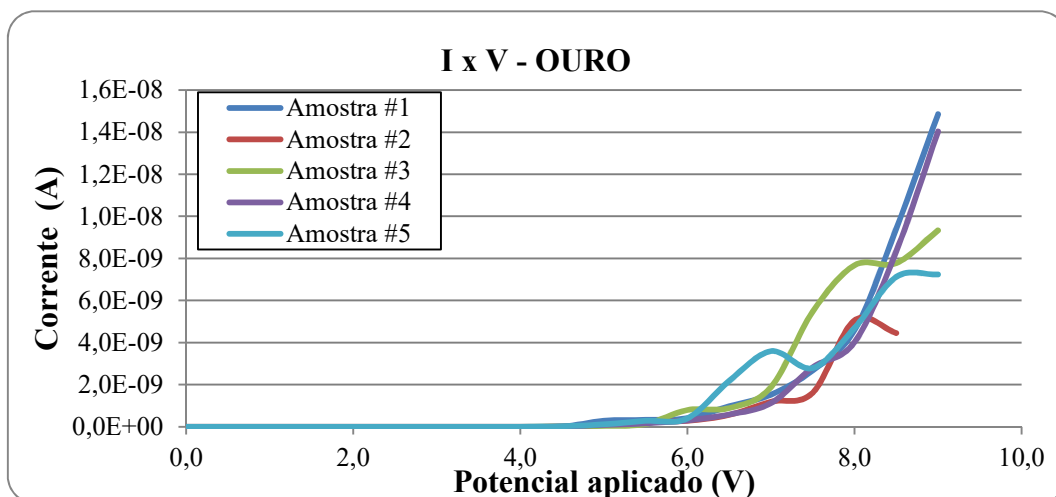


**Figura 4.29** – Curva IV para as 3 amostras de cálcio.

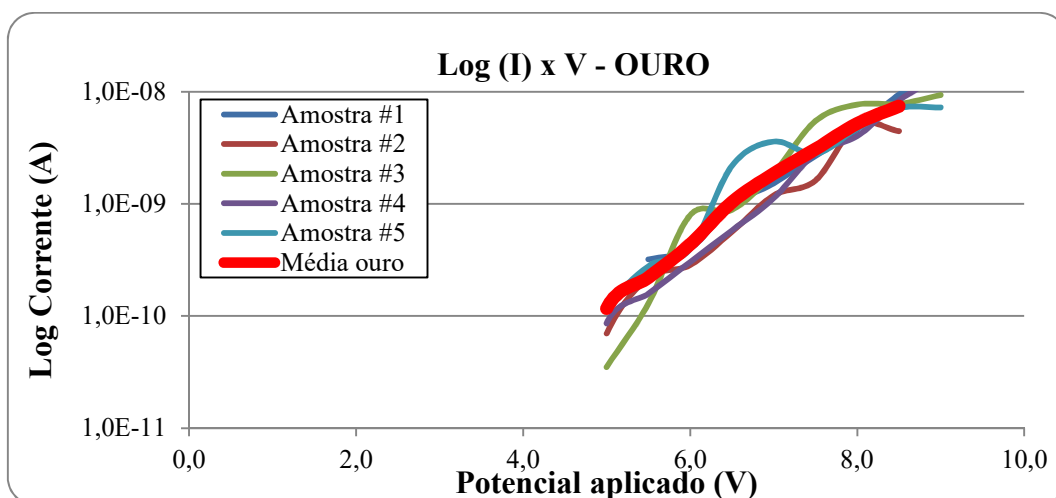


**Figura 4.30** – Curva Log (I) x V para as 3 amostras de cálcio, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.

As Figura 4.31 e Figura 4.32 são referentes as 5 amostras de ouro:

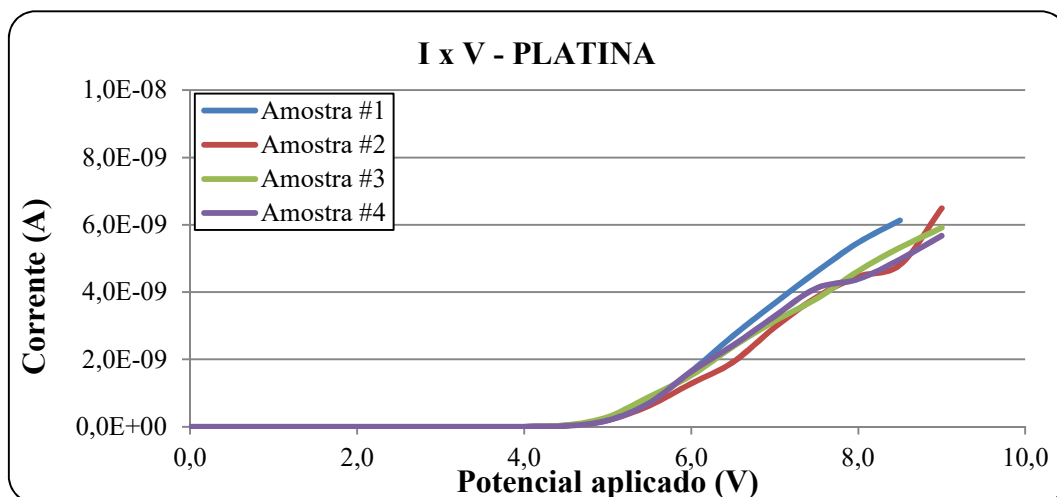


**Figura 4.31** – Curva IV para as 5 amostras de ouro.

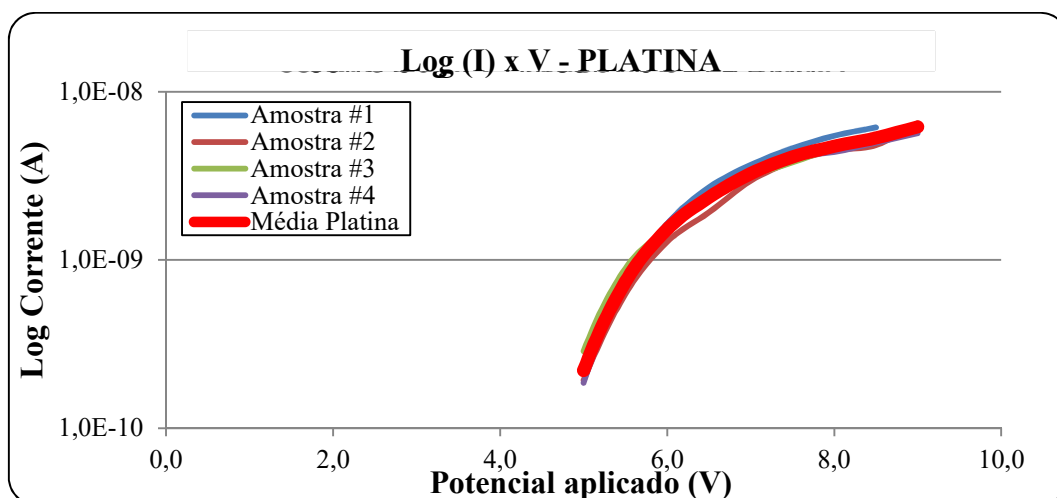


**Figura 4.32** – Curva Log (I) x V para as 5 amostras de ouro, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.

As Figura 4.33 e Figura 4.34 são referentes as 4 amostras de platina:



**Figura 4.33** – Curva IV para as 4 amostras de platina.



**Figura 4.34** – Curva Log (I) x V para as 4 amostras de platina, com a curva vermelha sendo a média simples dos valores de IV.

## 5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 5.1 RESULTADOS DOS SISTEMAS DE VÁCUO

Com relação aos aspectos de vácuo, as dificuldades técnicas encontradas na câmara secundária e a substituição dos flanges KF por CF, bem como dos CF existentes, permitiram uma redução das pressões finais de  $8,0\text{E}^{-06}$  Torr para  $2,0\text{E}^{-08}$  Torr mesmo com a instalação da câmara esférica, aumento em torno de 50% do volume do ambiente de vácuo e consequentemente aumento na área superficial interna. A instalação desta esfera possibilitou a montagem simultânea do aparato *FERP*, RGA, e outros acessórios com aumento da quantidade dos flanges CF63 e CF16.

Para a pressão de  $2,0\text{E}^{-08}$  Torr foi calculado o  $\lambda_m = 610,0$  metros, que quando comparadas às reduzidas dimensões lineares internas das câmaras (no máximo 0,4 metros) em um volume de 4,5 L, é desprezível. Ou seja,  $\lambda_m$  é cerca de 1500 vezes maior que as dimensões da câmara.

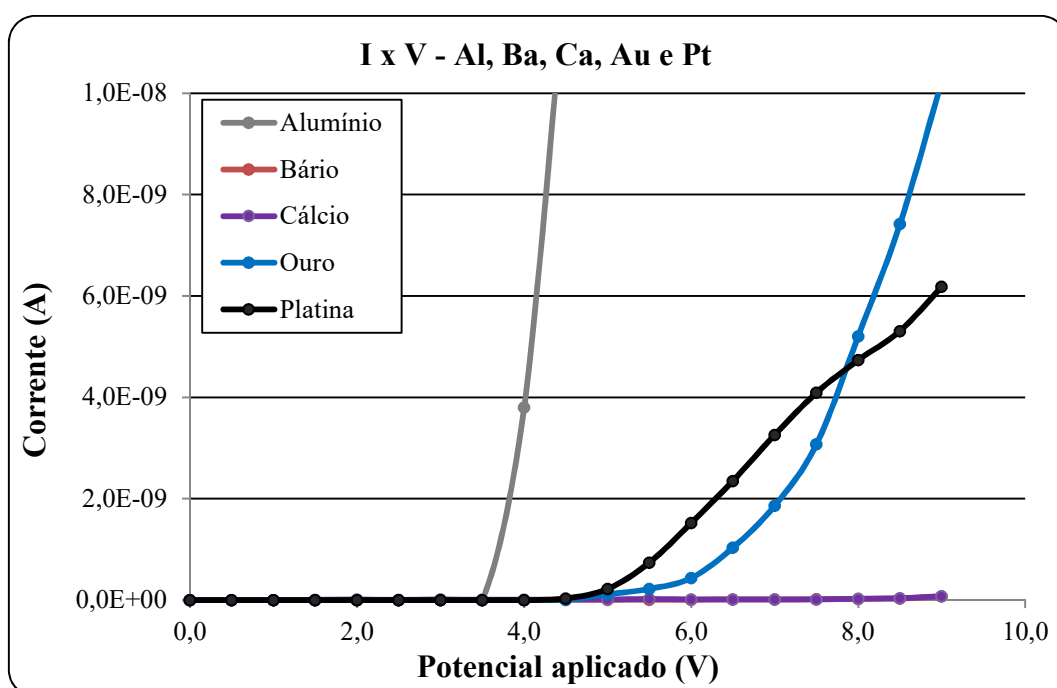
As pressões em torno de  $2,0\text{E}^{-08}$  Torr encontram-se no limite físico das bombas turbomoleculares utilizadas no sistema, não sendo possível atingir pressões menores com estas tecnologias de bombeio disponíveis atualmente nos laboratórios do CTI.

### 5.2 VALIDAÇÃO DO SISTEMA *FERP*

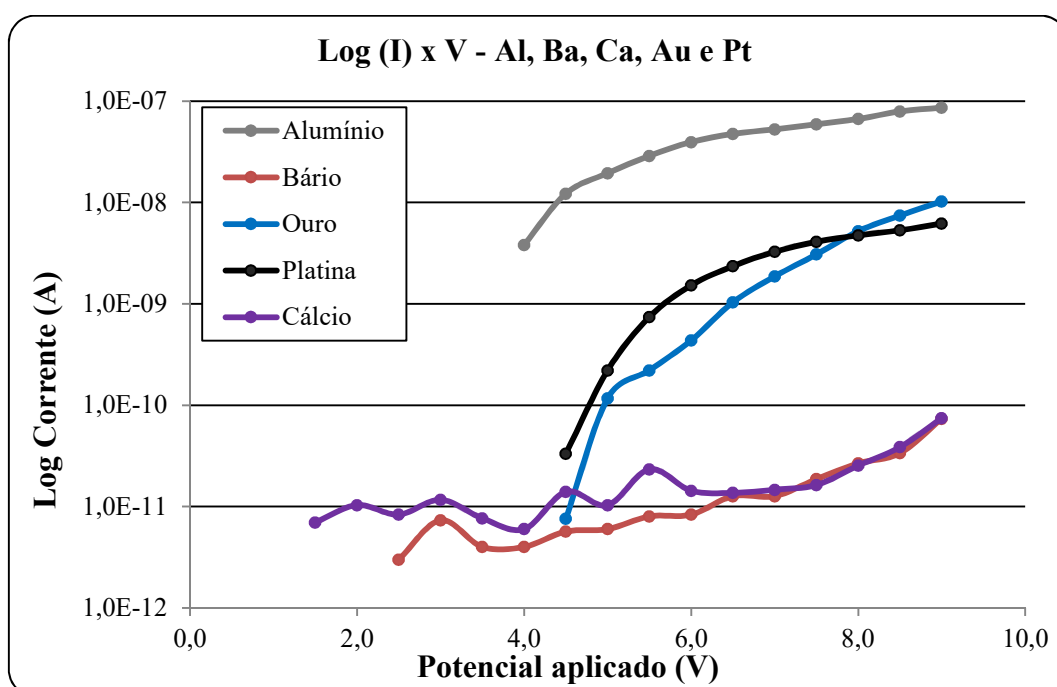
As medidas realizadas nas amostras estão coerentes com resultados experimentais realizados por (R. W. STRAYER, 1973), (SINGER, 1977) e (MICHAELSON, 1977). No gráfico da Figura 5.1 são mostradas as curvas IV da média dos valores para o alumínio, bário, cálcio, ouro e platina, na Figura 5.2 as curvas Log (I) x V das medidas de  $\phi$  para os mesmos materiais.

Os gráficos permitem visualizar quantitativamente a dificuldade em medir materiais como cálcio e bário em função da baixa condutividade elétrica quando comparados aos metais alumínio, ouro e platina.

Para os materiais platina e ouro observa-se a baixa dispersão das curvas IV correlacionado ao fato de serem metais nobres, com baixa afinidade a formação de óxidos e adsorção de água ao contrário das amostras de alumínio que apresentaram espalhamento entre as curvas.



**Figura 5.1** – Média dos valores das curvas IV obtidas pelo *FERP* para as amostras de Al, Ba, Ca, Au e Pt.



**Figura 5.2** – Média dos valores das curvas Log (I) x V obtidas pelo *FERP* para as amostras de Al, Ba, Ca, Au e Pt.



Após a validação do sistema *FERP* este foi utilizado para caracterização de materiais metálicos e de importância nos processos de microeletrônica para fabricação de diversos dispositivos em desenvolvimento no CTI Renato Archer. Estas caracterizações encontram-se descritas na forma de publicações indexadas (HAMANAKA, 2016a) e (HAMANAKA, 2016b) no Apêndice III. Os resultados destas publicações estão na Tabela 12.

**Tabela 12** – Comparação da função trabalho determinada por *FERP* e valores da literatura.  
**Fonte:** (HAMANAKA, 2016a).

Material	$\phi$ (eV)	$\phi_{\text{experimental}}$ (eV)
	<i>FERP</i>	(MICHAELSON, 1977)
Alumínio	$4,04 \pm 0,18$	4,06 - 4,26
Bário	$2,28 \pm 0,15$	2,52 - 2,70
Cálcio	$2,60 \pm 0,13$	2,87
Ouro	$4,68 \pm 0,36$	5,10 - 5,47
Platina	$5,70 \pm 0,05$	5,12 - 5,93

### 5.3 FABRICAÇÃO DE PONTAS EMISSORAS METÁLICAS EM TUNGSTÊNIO

O processo de fabricação das pontas de tungstênio por eletrocorrosão, foi de rápida implementação, a aplicação destas como fontes emissoras foram validadas pelas baixas tensões obtidas para emissão de elétrons. A durabilidade foi comprovada pela utilização por longos períodos, algumas chegando a durar meses.

Isto demonstrou que estas pontas são melhores para estas aplicações quando comparadas as pontas metálicas com CNT soldadas na extremidade. As pontas de CNT degradam em períodos de poucas horas ou dias, conforme o potencial de emissão aplicado, correntes de emissão e mesmo qualidade do ambiente de vácuo.

#### 5.4 FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS DE FILMES FINOS UTILIZADAS PARA VALIDAÇÃO DO SISTEMA

As amostras de filmes finos foram fabricadas conforme processos estabelecidos em laboratório estando dentro da qualidade esperada.

O novo conjunto de porta-amostras (*sample holder + transfer fork*) foi uma decisão estratégica que tornou o *FERP* um equipamento para uso rotineiro em laboratório, a troca de amostra trivial, sem a necessidade de ajustes diversos e o respectivo desperdício de tempo nestes ajustes.

O novo sistema de transferência de amostras (*sample plate + sample holder + transfer fork*) foi testado com sucesso, isto possibilitará ao sistema *FERP* a operação com duas câmaras de vácuo que é pré-requisito para que sistemas operem em pressões de UHV.

#### 5.5 DESENVOLVIMENTO DO AMPLIFICADOR IVC DE ALTO GANHO E BAIXO RUÍDO

O conjunto amplificador/*conversorIV* + fonte de alimentação foi concebido para substituição do eletrômetro Keithley 517 que apresentou problemas de leitura da corrente e limitação na resolução da fonte DC interna, sendo utilizado apenas como voltímetro. Posteriormente o Keithley 517 foi substituído pelo Keithley 6514 que apresentou limitação da banda passante.

O módulo amplificador e sua caracterização eletrônica estão descritos na publicação indexada presente no Apêndice III (PIMENTEL, 2017).

## 6. CONCLUSÕES

É possível o desenvolvimento de um aparato científico utilizado para caracterização elétrica de materiais de forma não destrutiva, para obtenção de forma direta do potencial equivalente ao valor da função trabalho. Sistemas semelhantes não estão disponíveis comercialmente.

Para consolidação deste sistema utilizou-se conhecimentos em tecnologia de vácuo, desenvolvimento de componentes mecânicos, deposição de filmes finos (Al, Au, Ba, Ca, Pt) para fabricação de amostras, eletrônicas diversas para instrumentação científica, microscopia eletrônica de varredura para caracterização de pontas, automação de sistemas dentre outros.

As amostras de filmes finos fabricadas para validação do sistema *FERP* tem a função trabalho dentro da faixa esperada e prevista na literatura.

A decisão por retrabalhar a câmara secundária, convertendo-a toda para o sistema ConFlat foi acertada, o que possibilitou a redução das pressões finais em torno de 3 ordens de magnitude. Estes trabalhos foram importantes para difusão e consolidação da tecnologia de fabricação de componentes para UHV no CTI Renato Archer, com a importante formação de recursos humanos na área. O domínio deste *know-how* consolida as condições para construção de equipamentos científicos mais potentes e no *estado-da-arte*.

A introdução do novo conjunto de porta-amostras resolveu os problemas de alinhamento, intensidade e foco, tornando a troca de amostras simples e rápida. O sistema *FERP* tornou-se mecanicamente mais robusto, repetitivo e confiável. Este padrão de porta-amostras vem sendo difundido em outros equipamentos científicos disponíveis no laboratório.

A substituição de emissores a base de nanotubos de carbono por pontas emissoras exclusivamente de tungstênio mostrou-se bem-sucedida. Estas pontas apresentaram baixas tensões de emissão entre 350 V e 450 V e possuem durabilidade de semanas ou meses, incomparavelmente maiores quando comparadas as de CNT de algumas horas.

A ideia do tratamento térmico das pontas de tungstênio por feixe de elétrons mostrou-se uma importante inovação do *FERP* pois a simples limpeza por plasma anteriormente utilizada não era eficaz para remover óxidos na terminação da ponta.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A construção de um sistema *FERP* para operação em UHV/XHV com dupla câmara para introdução e preparação de amostras.

A construção de uma nova eletrônica de controle que permita a realização de medidas automáticas de forma automática.

O sistema de UHV deve acomodar evaporadoras para deposição de filmes finos para realização da medida da função trabalho *in-situ*. Isto poderia resolver os problemas encontrados na medida de função trabalho dos materiais alcalinos evitando a contaminação destes materiais pelo ar atmosférico e vapor de água.

Estudos correlacionando alterações no valor da função trabalho em filmes de alumínio com as variações da rugosidade, concentração de oxigênio e presença de nanoestruturas de alumina formadas durante estas deposições.

## 7. REFERÊNCIAS

- ANEMA, J. **MODELING AND IMPROVEMENT OF A FIELD ELECTRIC RETARDING POTENTIAL CHARACTERIZATION SYSTEM**. CTI Reanto Archer. Campinas, p. 66. 2015.
- BADGLEY, H. E. **The work required to remove a field electron**. PROCEEDINGS OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY. Pasadena: [s.n.]. 1931. p. 590.
- C. WALLACE, D. **Twenty-Two Turbulent Years 1639 – 1661**. [S.l.]: Fastprint Publishing, v. 1, July 4th, 2013. 201 p. ISBN 9781780356600.
- DEGASPERI, F. T. **Modelagem e Análise Detalhada de Sistemas de Vácuo**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 42. 2002.
- FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. W. Electron emission in intense electric fields. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, 1928. p. 173-181.
- G. A. FIORENTINI, M. S. L. V. L. P. L. A. M. A. J. R. A. G. M.-R. Reactive epitaxy of metallic hafnium silicide nanocrystals. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, 2008. 013107.
- G.BINNIG, H. R. C. G. A. E. W. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Phys. Rev. Lett**, V.49, 5 July 1982. 57-60.
- GAMA, S. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo**. UNICAMP. Campinas, p. 560. 2002.
- GOLD, J. H. A. R. D. Determination of the Impurity Distribution in Junction Diodes. **RCA Review**, V. 21, June 1960. 245.
- GROENEVELD, G. **Design of vacuum components for FERP-technique characterization system**. University of Twente. Campinas, p. 77. 2016.
- HAMANAKA, M. H. M. O. **Sistema de medida de função trabalho com fonte de elétrons de nanotubo de carbono**. Universidade estadual de Campinas-Unicamp. Campinas, p. 198. 2015. (1). Tese de Doutorado Defendida na FEEC/Unicamp.
- HAMANAKA, M. H. M. O. Work function measurements using a field emission retarding potential technique. **Review of Scientific Instruments**, v. 1, n. 87, p. 5, 2016a. ISSN DOI: 10.1063/1.4944415.

HAMANAKA, M. H. M. O. In-vacuum Work function measurement system. **INSCIT2016-IEEE**, Belo Horizonte, 2016b.

HAMANAKA, M. H. M. O. PHOSPHOR SCREENS FOR IMAGE PROJECTION. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. no.9, Setembro 2017. ISSN <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170066>.

HOLSCHER, A. A. A Field Emission Retarding Potential Method For Measuring Work Functions. **SURFACE SCIENCE** 4, 1966. 89-102.

HYOUNGSIK KIM, J. L. C. P. Y. P. Surface Characterization of O<sub>2</sub>-Plasma-Treated Indium-Tin-Oxide (ITO) Anodes for Organic Light-Emitting-Device Applications. **Journal of the Korean Physical Society**, Vol. 41, No. 3, September 2002. pp. 395-399.

KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. 8ª Edição. ed. [S.l.]: Jonh Wiley & Sons, Inc, 2006. ISBN ISBN 85-216-1505-1.

MAMMANA, V. P. Approach curve method for large anode–cathode distances. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. No. 2, p. 715/720, April/March 2004. ISSN DOI: 10.1063/1.1993764.

MELITZ, W. Kelvin probe force microscopy and its application. **Surface Science Reports**, 66, 2011. 1–27.

MELMED, A. J. The art and science and other aspects of making sharp tips. **Jounal of Vacuum Science and Technology**, B 9, 1991. 601.

MICHAELSON, H. B. The work function of the elements and its periodicity. **J. Appl. Phys**, V.48, 1977. 4729.

MOORE, G. Cramming More Components onto Integrated Circuits. **Electronics**, April 1965. vol.38, no. 8.

MOUTINHO, A. M. C.; SILVA, M. E. S. F. E.; CUNHA, M. Á. C. M. I. D. **TECNOLOGIA DE VÁCUO**. 1ª Edição. ed. Lisboa: UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA, v. 1, 1980.

PAULO, A. C. Método para avaliar as propriedades de emissão de materiais nanoestruturados, São José dos Campos, 2011. 118. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE.

PIMENTEL, V. D. L. Ultra High Gain, Low Noise IVC Amplifier for Scientific Instrumentation Applications. **2016 Brazilian Technology Symposium**, Campinas, jan 2017. 4.

R. W. STRAYER, W. M. A. L. W. S. WORK FUNCTION MEASUREMENTS BY THE FIELD EMISSION RETARDING POTENTIAL METHOD. **SURFACE SCIENCE** **34**, 1973. 225-248.

R.H. GOOD, E. W. M. Field Emission. Electron-Emission Gas Discharges. **Elektronen-Emission Gasentladungen I Encyclopedia of Physics/Handbuch der Physik**, Volume 4/21, 1956. 176-231.

ROTH, A. **Vacuum Technology**. 3ª Edição. ed. Amsterdam: Elsevier Sciences Publishers B.V., v. 1, 1989. 531 p. ISBN 0-444-86027-4.

SINGER, S. C. B. A. K. E. A field-emission retarding potential device for absolute work function measurements. **J. Phys. E: Sci. Instrum.**, 10, 1977.

STANFORD RESEARCH SYSTEMS INC. **Instructions Manual - Models RGA100,RGA200 e RGA300 Residual Gas Analyzer**. Stanford Research Systems Inc. Sunnyvale, California 94089, p. 362. 2009. (Revision 1.8).

STAUFFER, LEE. **Fundamentals of Semiconductor C-V Measurements**. [S.l.]: [s.n.], 2002.

WOODROW D FARROW. Basic vacuum principles. **Specialty Gas Report - SGR FOCUS FEATURE**, West Boro, MA, 2009. 3.

ZHENG, J.-F. **WORK FUNCTION TUNING FOR MOSFET GATE ELECTRODES**. US 6,373,111 B1, 16 April 2002.

## APÊNDICE I

### Trabalhos científicos publicados em anais de congressos:

1. V.L. PIMENTEL; KAKIZAKI, A. T. ; HAMANAKA, M. H. M. O. ; ROBERT, M. A. ; AVELINO, W. O. ; RIBEIRO, GILBERTO MEDEIROS . Ultra High Gain, Low Noise IVC Amplifier for Scientific Instrumentation Applications. In: BTSym 2016 - BRAZILIAN TECHNOLOGY SYMPOSIUM, 2016, Campinas. Proceedings BTSym'16. Campinas: Editora Unicamp, 2017.

2. HAMANAKA, MARCOS HENRIQUE MAMORU OTSUKA ; DO LAGO PIMENTEL, VINICIUS ; AVELINO, WELLINGTON OLIVEIRA ; HAMANAKA, VIVIANE NOGUEIRA ; DALL'AGNOL, FERNANDO FUZINATTO ; RIBEIRO, GILBERTO MEDEIROS . In-vacuum work function measurement system. In: 2016 1st International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT), 2016, Belo Horizonte. 2016 1st International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT), 2016. p. 1-1-4.

3.HAMANAKA, M. H. M. ; V.L. Pimentel ; PAREDEZ, P. J. A. ; HAMANAKA, V. N. ; AVELINO, W. O. ; SANTOS, T. E. A. ; TATSCH, P. . 'Thin Films Characterization by Field Emission'. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

### Pôsteres:

1.Pimentel, V. L.; PERESSINOTTO, J. A. ; ROBERT, M. A. ; Medeiros-Ribeiro, G. ; HAMANAKA, M. H. M. O. ; OLIVEIRA, I. L. . DEVELOPMENT OF ELECTRICAL CHARACTERIZATION SYSTEM FOR WORK FUNCTION MEASUREMENT. 2016. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

2.Pimentel, V. L.; HAMANAKA, M. H. M. O. ; AVELINO, W. O. ; HAMANAKA, V. N. ; DALL'AGNOL, F. F. ; Medeiros-Ribeiro, G. . In-vacuum Work function measurement system. 2016. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

3.V.L. PIMENTEL; KAKIZAKI, A. T. ; HAMANAKA, M. H. M. ; ROBERT, M. A. ; AVELINO, W. O. ; RIBEIRO, GILBERTO MEDEIROS . Ultra High Gain, Low Noise IVC Amplifier for Scientific Instrumentation Applications. 2016. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

4.Pimentel, V. L.; BEZERRA, S. Q. ; HAMANAKA, M. H. M. . Work Function and characterization of thin films using AFM, SKPM, FERP'. 2015. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

5.HAMANAKA, M. H. M. ; V.L. Pimentel ; TATSCH, P. . 'Use of Field Emission microscopy-FEM as a tool for characterization of metallic tips and films'. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

6.HAMANAKA, M. H. M. ; V.L. Pimentel ; PAREDEZ, P. J. A. ; HAMANAKA, V. N. ; AVELINO, W. O. ; SANTOS, T. E. A. ; TATSCH, P. . 'Thin Films Characterization by Field Emission'. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).



## APÊNDICE II

### Procedimento de limpeza para componentes de vácuo:

Os componentes de vácuo utilizados na montagem necessitam de cuidados especiais quanto a limpeza.

NOTA I: Devem ser utilizadas luvas em látex ou nitrílicas durante todo processo de limpeza tanto para proteção como EPI quanto para impedir a contaminação das peças em processo de lavagem com óleos e gorduras provenientes das mãos.

I - Lavagem inicial com bucha e detergente para retirada de excesso de óleo do corte e resíduos de usinagem. Utilizar detergente alcalino ( $\text{pH} < 12$ ) a base de potassa cáustica em água corrente. As peças devem ser enxaguadas com água desmineralizada, se possível aquecida a  $60^{\circ}\text{C}$ .

II - Banho ultrassônico com densidade de potência em torno de 40 W/L de água. Utilizar detergente alcalino na concentração de 5%. Deixar em banho por 30 minutos. Resultados excelentes podem ser alcançados com sistemas de ultrassom que possuam aquecimento em torno de  $60^{\circ}\text{C}$ .

III - Após esta etapa, enxágue com água deionizada (se disponível 18 MOhm) a  $60^{\circ}\text{C}$ .

IV – As peças enxaguadas devem retornar ao ultrassom para enxágue profundo com água deionizada. Deixar as peças em enxágue por 30 minutos.

V – Para a secagem, utilizar nitrogênio gasoso sob pressão (5Bar) para retirada de excesso de água e realizar secagem com *heatgun*. Uma vez secas, as peças devem ser embaladas em papel alumínio virgem e guardadas em estufa a  $40^{\circ}\text{C}$  até o momento de sua utilização.

NOTA II: Caso estes componentes venham a passar por processos de soldagem por solda TIG (*tungsten in gas*) ou mesmo solda ponto (*spot welding*), após a realização da soldagem deve-se pincelar cuidadosamente uma pequena quantidade de gel ácido decapante/passivante para aço inoxidável Avesta, Tapmatic, AMZ ou outros fabricantes.

Após a passagem deste gel as peças devem ser enxaguadas com água desmineralizada em abundância e passarem pelo processo de limpeza a partir da etapa I.

NOTA III: Dada a toxicidade e concentração tanto do detergente quanto do gel decapante é mandatório a utilização de EPI's como luvas em látex ou nitrílicas, jalecos de mangas compridas, óculos de segurança e se possível máscara devido aos vapores exalados.

Terminados os processos de lavagem e secagem os componentes devem ser encaminhados para testes de estanqueidade se possível com equipamentos tipo espectrômetro de massa ou *leak detector*.

## APÊNDICE III

### Resumo das publicações científicas:

2016 Brazilian Technology Symposium

# Ultra High Gain, Low Noise IVC Amplifier for Scientific Instrumentation Applications

Vinicius do Lago Pimentel<sup>1</sup>

Alex Toshio Kakizaki<sup>1</sup>

Marcos H. M. O. Hamanaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>-Infrastructure Division for Characterization and Qualification

<sup>2</sup>-Infrastructure Division for Mesoscopic Systems

Center for Information Technology Renato Archer

Campinas, SP, Brazil

Marco Antônio Robert Alves

Faculty of Electrical and Computer Engineering

University of Campinas

Campinas, SP, Brazil.

Wellington de Oliveira Avelino

Gilberto Medeiros-Ribeiro

Laboratory of Information Physics

Federal University of Minas Gerais

Belo Horizonte, MG, Brazil

**Abstract** – In this work, a very required measurement application in scientific instrumentation is presented, a current-voltage converter-IVC with ultra high gain and low noise. The circuit was designed based on transimpedance amplifier, in addition for providing special features, low power consumption and offset voltage cancellation. Due to the very high performance it has been incorporated at a characterization system for work function analysis. The proposed approach does not require additional expensive equipment's and it is very accurate and simple to use. Experimental results of its operation highlighting some performance characteristics are presented.

**Keywords**— Current-Voltage Converter, scientific instrumentation, low noise measurement, , ultra-high gain amplifier, sample characterization.

## I. INTRODUCTION

Instruments that need to determine the quantity of electrons expressed by currents of the order of picoamperes need a suitable infrastructure and equipment. With the emergence of new material analysis techniques, a better matching between setup and associated instrumentation performance to characterize such materials is required. In the study of materials with potential applications at electronics industry an important parameter is the work function ( $\phi$ )[1,2]. It represents a great challenge and opportunity with application in micro and nanoelectronics, solar cells, sensors, energy storage and displays.

In view of that, this paper describes an application of an ultra high gain and low noise of current-voltage converter with performance to sense and measure events of ultra low scale. This instrumentation was incorporated into a new system for work function analysis as described in next sections.

## II. IMPLEMENTATION

Targeting to solve the cost and complex measurement difficulties it is implemented a custom made transimpedance

amplifier with a gain of  $10^8$ [V/A], 160 dB, and estimated noise level of  $0.5 \text{ pA}/\sqrt{\text{Hz}}$  over a bandwidth from DC until about 500Hz. This performance is achieved using few components, and minimizing the parasitic and external influence on the proposed circuit. In the context in which this IVC amplifier was implemented, the current measurements were used to analysis the work function of materials in a system based on the Field Emission Retarding Potential Method - FERP [3] based in our experience obtained at an instrument dedicated to measure field emission behavior in thin films under vacuum[4].

### A. Instrumentation Application

Fundamentally, the amplifier circuit is responsible for converting into voltage the current caused by the electrons which are emitted from the material under analysis as shown in the Fig. 1.

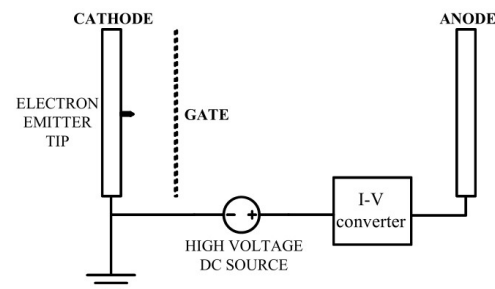


Fig. 1- The FERP setup. Electrons are emitted from the cathode via field emission through a DC voltage that provides large enough to generate electric field. The gate consists of a metallic grid that allows a fraction of the electrons to pass through. I-V converter is used to control the detectable current and as instrumentation equipment. All parts are inserted in a low vacuum environment.

Due to the conditions of the experiment, the measured current is in the order of picoamperes, requiring instrumentation that provides IVC under high gain and low

# In-vacuum Work function measurement system

Marcos Henrique Mamoru Otsuka Hamanaka,  
Vinicius do Lago Pimentel,  
Wellington Oliveira Avelino  
Displays Division  
Center for Information Technology Renato Archer  
Campinas-SP, Brazil

Viviane Nogueira Hamanaka  
School of Electrical Engineering  
University of São Paulo  
São Paulo-SP, Brazil

Fernando Fuzinato Dall'Agnol  
Santa Catarina Federal University  
Blumenau-SC, Brazil

Gilberto Medeiros Ribeiro  
Physics department  
Federal University of Minas Gerais  
Belo Horizonte-MG, Brazil

**Abstract** — We developed an apparatus to measure the work function using a field emission retarding potential (FERP) technique. In this paper, we describe the basics of FERP and the measurement procedures to determine the work function of indium tin oxide (ITO) and aluminum thin films, which are used as electrodes in a large number of Organic Electronic devices. The system developed allows for rapid screening of candidate materials and surface processes for appropriate engineering of device electronic properties.

**Keywords:** work function, Schottky barrier, field emission, retarding potential.

## I. INTRODUCTION

Work function ( $\phi$ ) studies are important to improve many technologies in micro and nanoelectronics, sensors, solar cells, energy storage and displays. From the work function one can estimate Schottky Barrier heights (SB) and internal barriers at heterojunctions, which is of utmost importance to understand the electrical conduction across multi-junction devices [1]. For instance, in any optoelectronic device adjusting barrier heights, or even eliminating them provides significant benefits in device power performance. In organic electronics indium tin oxide (ITO) films are widely used due to its properties of excellent transmission in the visible spectrum and high electric conductivity. For solar cells and organic light emitting diodes (OLEDs), the efficiency depends on the energy barrier [2] at the heterojunction interface between the ITO and the organic layers. Usually, OLEDs are built in a basic layered structure consisting of an anode layer, a hole injection layer (HIL), an emissive layer (EML), an electron-transporting layer (ETL), an electron injection layer (EIL), and a cathode layer. PEDOT:PSS is the main material used as hole injection layer (HIL) in OLEDs and for this application it presents  $\phi$  of 4.7-5.4 eV and low conductivity ( $<10$  S/cm). The cathode layer consists of low  $\phi$  metals such as Ba ( $\sim 2.7$  eV), Ca ( $\sim 2.87$  eV), Mg ( $\sim 3.66$  eV) and Al ( $\sim 4.26$  eV) that are chosen to lower the energy barrier for electron injection. The organic materials show

degradation in the presence of high temperature, ultraviolet light, moisture and oxygen.

There are several techniques to determine the work function such as a) Thermoionic Emission [3], b) Photoelectric Emission and c) Contact Potential Difference. However these techniques has the respective disadvantages: a) the high temperature and infra-red radiation, as well as ultraviolet exposure can damage the sample; b) low currents hindering an accurate evaluation of  $\phi$ , and c) the work function is obtained with respect to a material of known  $\phi$  [4].

Our measurement system developed to study  $\phi$  is based on the Field Emission Retarding Potential Method (FERP) [5] [6] [7]. The FERP consists of a triode system as represented in figure 1. The cathode is grounded, the anode is kept at a potential  $V_F$  and the gate is at a potential  $V_{gate}$ , which must be large enough to generate field emission (FE) from the cathode. The gate consists of a metallic grid that allows a fraction of the electrons to pass through.  $V_F$  between the anode and the cathode can be adjusted until a detectable current ( $I_A$ ) can be measured. We use a custom made transimpedance amplifier with a gain of  $10^8$  V/A, and our calculate noise level is 0.5pA over a bandwidth of about 80Hz. The red curve in figure 2 depicts the potential of the system along the system axis at the condition  $V_F=0$ . Note that at this condition the Fermi levels ( $E_F$ ) of the anode and the cathode are at the same potential. In this method the distance cathode-gate ( $d_{CG}$ ) must be smaller than the distance gate-anode ( $d_{GA}$ ); so, the condition of field emission from the cathode can be established, while lowering or narrowing of the potential barrier at the anode is avoided. In the condition depicted in figure 2, electrons do not reach the anode because of the large width of the barrier at the anode side, whose height equals the work function of the anode ( $\phi_A$ ). Therefore,  $\phi_A$ , being the work function of the anode, works as a retarding potential and electrons can only be detected at the anode if a forward potential ( $V_F$ ) is applied. In the limit where  $I_A$  is nil  $V_F$  (in volts) equals  $\phi_A$  (in eV). The conditions  $V_F=0$  and  $V_F=\phi_A$  are represented in figures 2 and 3 respectively.



## Work function measurements using a field emission retarding potential technique

M. H. M. O. Hamanaka,<sup>1</sup> F. F. Dall'Agnol,<sup>2</sup> V. L. Pimentel,<sup>1,3</sup> V. P. Mammana,<sup>1</sup> P. J. Tatsch,<sup>3</sup> and D. den Engelsen<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Center for Information Technology Renato Archer, D. Pedro I (SP - 65) Km 143.6, Campinas, SP 13069-901, Brazil

<sup>2</sup>Santa Catarina Federal University-Blumenau-SC, R. Pomerode 710, 89065-300 Blumenau, Brazil

<sup>3</sup>School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas, Campinas, SP 13083-852, Brazil

<sup>4</sup>Centre for Phosphor and Display Materials, Wolfson Centre for Materials Processing, Brunel University London, Uxbridge, Middlesex UB8 3PH, United Kingdom

(Received 23 December 2015; accepted 3 March 2016; published online 22 March 2016)

Herein we describe the measurement of the work function of a metal with advanced equipment based on the field emission retarding potential (FERP) method using a carbon nanotube (CNT) as cathode. The accuracy of the FERP method using a CNT emitter is described and a comparison between measurements of the work functions of aluminum, barium, calcium, gold, and platinum with published data will be presented. Our FERP equipment could be optimized with the aid of particle tracing simulations. These simulations led us to insert a magnetic collimator to improve the collection efficiency at the anode. © 2016 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4944415>]

### I. INTRODUCTION

Short after the discovery of the Field Emission (FE) principle by Fowler and Nordheim in 1928,<sup>1</sup> Henderson and Badgley introduced the idea of the Field Emission Retarding Potential (FERP) method in a short note already in 1931.<sup>2</sup> They suggested that their procedure could be used to determine the work function of a Pt emitter. Hitherto, little attention has been given to the FERP method as very few publications are dedicated to this method in spite of the importance to determine the work function in surface science. In 1966, Holscher showed that the work function of the collector (not the emitter) can accurately be determined<sup>3</sup> by applying FERP. Holscher measured the work function of Au and Ni. In 1973, Strayer *et al.* developed a more sophisticated apparatus to investigate the work function of W, Ir, Nb, Ni, and Cu. In 1977, Barnes and Singer investigated Al, Cu, Au, and Ag and finally in 1991 Yamamoto *et al.* developed a system to investigate the evolution of the work function of a W sample during electron bombardment.<sup>6</sup> Because the FERP method is rather unknown, we shall describe its principle in more detail here.

The basic concept of FERP consists of a triode system as represented in Figure 1. The cathode and anode are grounded and the gate is at a potential  $V_{gate}$ , which must be large enough to generate FE from the cathode. The gate consists of a metallic grid that allows a fraction of the electrons to pass through. A voltage  $V_F$  between the anode and the cathode can be adjusted until a small current ( $I_A$ ) can be measured in the anode connection. The red curve in Figure 2 depicts the potential of the system along the system axis at the condition  $V_F = 0$ . Note that the Fermi levels ( $E_F$ ) of the anode and the cathode are at the same potential, since both are grounded. It is essential in the FERP method that the distance cathode-gate ( $d_{CG}$ ) is much smaller than the distance gate-anode ( $d_{GA}$ ); so, the condition of field emission from the cathode can be established, while lowering or narrowing of the potential barrier at the anode is

avoided. In the condition depicted in Figure 2, electrons can never reach the anode because of the large width of the barrier at the anode side, whose height equals the work function of the anode ( $\phi_A$ ). Therefore,  $\phi_A$ , being the work function of the anode, works as a retarding potential and electrons can only be detected at the anode if a forward potential ( $V_F$ ) is applied. In the limit, where  $I_A$  is cutoff, then,  $V_F$  (in volts) equals  $\phi_A$  (in eV). The conditions  $V_F = 0$  and  $V_F = \phi_A$  are represented in Figures 2 and 3, respectively.

The most important characteristics of the FERP method are as follows:

1.  $V_{gate}$  does not have to be known. It just needs to be large enough to generate FE. Whatever the value of  $V_{gate}$ , the electrons are accelerated toward the gate and decelerated by the same amount toward the anode. We have used this property to decouple the circuits of high and low voltages in our setup.
2. The work function of the emitters does not have to be known either. Whatever the height of the cathode barrier, the electrons are always emitted with energy close to  $E_F$ . In fact, the strong electric field reduces the height of the potential barrier of the cathode, which then becomes different from the work function ( $\phi_C$ ) of the emitters as indicated in Figure 2.
3. The FERP measurements are independent of the distances  $d_{CG}$  and  $d_{GA}$ . These distances cannot be chosen completely at will, but they may vary substantially without influencing the results.
4. The alignment of the system is not critical: the parallel plates as depicted in Figure 1 can be replaced by other electrode configuration without influencing the results. In our measurements, a needle-shaped emitter instead of a plate emitter was used.

The Fermi level defines the highest energy of the electrons in the metal at  $T = 0$  K. For  $T > 0$ , some electrons are

## APÊNDICE IV

### Procedimento de limpeza por plasma de amostras e pontas emissoras:

Este procedimento de limpeza por plasma indicado para remoção de moléculas de água e demais gases atmosféricos adsorvidos na superfície de materiais introduzidos na câmara *FERP* é utilizado tanto para limpeza de amostras antes da realização de medidas de função trabalho quanto para limpeza de pontas emissoras metálicas eletrocorroídas.

Consultar as funções do *manifold* de gases Figura 4.4 e realizar o seguinte protocolo:

- i-* Introdução de amostra na câmara de vácuo, ligar bombas Pfeiffer até chegar a uma rotação de 100 Hz;
- ii-* conectar a fonte de alta tensão positiva SRS PS390 no respectivo conector BNC para vácuo, ou da amostra ou da ponta emissora;
- iii-* abrir a válvula de esfera geral;
- iv-* abrir a válvula de esfera de nitrogênio realizando 5 purgas com este gás até que a rotação na turbomolecular caia em torno de 20 Hz, fechando a válvula novamente até que as rotações alcancem 100 Hz;
- v-* finalizar a purga, fechar a válvula de nitrogênio e aguardar a pressão chegar em  $5,0\text{E}^{-04}$  Torr;
- vi-* abrir a válvula de esfera de argônio e ajustar a *leakvalve* observando a pressão nos medidores de vácuo (Pirani) para pressão se situar entre 1,0 e  $4,0\text{E}^{-02}$  Torr;
- vii-* ligar a fonte de alta tensão em 1000 V, a corrente não deve ser maior que 0.5 mA, devendo formar plasma imediatamente;
- viii-* aguardar a execução de limpeza por plasma mantendo a fonte ligada sendo: tempo de 30 segundos para amostras e 2 minutos para as pontas emissoras;
- ix-* desligar a fonte de alta tensão;
- x-* fechar todas as válvulas de esfera mantendo a *leakvalve* na “posição de plasma”;
- xi-* ligar a bomba Leybold e aguardar que as pressões cheguem em  $5,0\text{E}^{-07}$  Torr para a realização dos experimentos.

As potências alcançadas com este plasma são de aproximadamente 0,5 W em um volume de 1 litro, não sendo suficientes para danificar as amostras ou pontas no tempo recomendado.

## ANEXO 1

### Glossário utilizado na tecnologia de vácuo:

Seguem algumas definições e termos utilizados na tecnologia de vácuo que ajudaram a compreender melhor as características das subfaixas de pressões. Estas fazem parte do vocabulário comum em tecnologia de vácuo (MOUTINHO, SILVA e CUNHA, 1980) e (DEGASPERI, 2002), (HAMANAKA, 2015):

- Absorção, é a retenção de gases ou vapores dentro de um material sólido, líquido ou gasoso.
- Adsorção, é a retenção de gases ou vapores na superfície de um material sólido, líquido ou gasoso.
- Dessorção, é a liberação retenção de gases ou vapores da superfície de um sólido ou líquido.
- Degaseificação, é a liberação dos gases e vapores resultantes de absorção, adsorção e contaminações.
- Difusão, é a passagem das moléculas da atmosfera para o sistema de vácuo através das paredes dos componentes de vácuo.
- Permeação, corresponde a passagem das moléculas da atmosfera para o sistema de vácuo através dos selos (elastômeros, cerâmicos e metálicos), passantes, válvulas e flanges.
- Vaporização, é devida ao fenômeno de pressão de vapor nos líquidos, pois estes apresentam altos valores de pressão de vapor, comprometendo bastante a pressão final de sistemas de vácuo.
- Vazamento virtual, ocorre quando um pequeno volume de gás acumula em alguma parte do sistema e libera esse gás vagarosamente, ou seja, com uma pequena condutância.
- Vazamento real, ocorre devido a passagem real entre o meio externo e interno ao sistema de vácuo. Comumente é ocasionada por defeito mecânico, como trincas ou fissuras no sistema ou uma trinca em um cordão de solda, um risco em uma superfície de vedação, qualquer partícula ou material que prejudique uma vedação.
- Sublimação, como no caso da evaporação, tem origem no fenômeno de pressão de vapor, mas no caso da sublimação ocorre a passagem direta do estado sólido para o estado gasoso, sem passar pelo estado líquido. Os materiais sólidos geralmente apresentam valores de pressão de vapor muito menores que os materiais líquidos.